Série A, N° 3887.
N° d'ordre : 4738.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

VU QUANG KINH
INGÉNIEUR E.N.S.C.P. — LICENCIÉ ÈS/SCIENCES PHYSIQUES

1re *THÈSE.* — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA TRANSFORMATION DES MONOFLUOROPHOSPHATES ALCALINO-TERREUX EN FLUORAPATITES.

2e *THÈSE.* — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 2 juin 1962 devant la Commission d'Examen :

MM. CHAUDRON *Président*
HOCART, MICHEL. } *Examinateurs*

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, RUE FULBERT, 9

1962

Série A, N° 3887.
N° d'ordre : 4738

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

VU QUANG KINH
INGÉNIEUR E.N.S.C.P. — LICENCIÉ ÈS/SCIENCES PHYSIQUES

1re *THÈSE.* — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA TRANSFORMATION DES MONOFLUOROPHOSPHATES ALCALINO-TERREUX EN FLUORAPATITES.

2e *THÈSE.* — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 2 juin 1962 devant la Commission d'Examen :

MM. CHAUDRON *Président.*
HOCART, MICHEL. } *Examinateurs.*

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, RUE FULBERT, 9

1962

BIBLIOTHÈQUE

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen..... M. ZAMANSKY

JULIA G.	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.
PREVOST	T	Chimie organique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée
WYART.....	T	Minéralogie et Cristallographie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie Végétale (Orsay).
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.
MONNIER	T	Physiologie Générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du Globe
Mlle COUSIN	T	Biologie Animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) et sédimentologie.
GAUTHERET	T	Biologie Végétale (P.C.B.).
LUCAS R.	T	Recherches Physiques.
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
MORAND	T	Physique Enseignement.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique exp. des Fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Botanique.
DE CUGNAC	T	Biologie Végétale (S.P.C.N.).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie Physique.
THELLIER	T	Physique du Globe.
L'HERITIER	T	Biologie Générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).
PONCIN	T	Mécanique Générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des Nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT.....	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories Physiques.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie.
MATHIEU J. P.	T	Physique (Optique).
COUTEAUX.....	T	Biologie animale (P.C.B.).
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.
FELDMANN	T	Biologie Végétale marine.
GUINIER	T	Physique des Solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
CHOUARD.....	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral.
NORMANT	T	Synthèse organique générale.
BENARD.....	T	Chimie Minérale.
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUÉ.....	T	Statistiques Mathématiques.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie Végétale.
MARÉCHAL	T	Optique théorique et Appliquée.
KIRRMANN	T	Théories Chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
Mlle LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition.
SALEM	T	Mathématiques générales.
LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie Comparées.
EHRESMANN	T	Topologie Algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
PISOT	T	Techn. Mathém. de la Phys.
ROCH	T	Géologie.
SCHATZMAN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
RIZET.....	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT	T	Physique Théorique.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Électrotechnique générale.
BRUSSET	T	Chimie systématique.
LEVY M.	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
Mme HUREL-PY	T	Biologie Végétale (P.C.B.).
PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
BRUN	T	Mécanique théorique des Fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique.
Mme DUBREIL.....	T	Mathématiques (Agrégation).
Mme LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
COTTE	T	Physique électricité.
DUBOIS J. E.	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
MICHEL A.	T	Chimie Minérale (Orsay).
OLMER	T	Énergétique générale.
ROUAULT.....	T	Électricité (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie Physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER	T	Physiologie comparée.
CAMUS	T	Physiologie Végétale B.M.P.V.
CASTAING	T	Physique (Orsay).
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.
MOYSE	T	Physiologie Végétale (Orsay).
NOIROT	T	Évolution des Êtres Organisés.
PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay).
POSSOMPES	T	Zoologie.
PULLMANN	T	Chimie théorique.
TEILLAC.....	T	Physique Nucl. et Radio-activité.
TONNELAT	T	Biologie Physico-chimique.
VILLE.....	T	Économétrie.
WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
DODE	T	Chimie (Orsay).
FREYMANN	T	Recherches Physiques.
GUINOCHET	T	Biologie Végétale S.P.C.N. (Orsay).
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
Mlle JOSIEN.....	T	Chimie (S.P.C.N.)
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT	T	Électronique (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
DELANGE.....	T	Mathématiques (Orsay).
DENY	T	Mathématiques Générales (Orsay).
GERMAIN	T	Mécan. théor. des fluides.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Lucas G.	T	Géologie.
Allard	T	Chimie Physique.
Berthelot	T	Phys. Fondamentale des Hautes Énergies (Orsay).
Bricart	T	Météorologie et phys. de l'Atmosphère.
Mme Albe-Fessard	T	Psychophysiologie.
Friedel	T	Physique des Solides (Orsay).
Julia M.	T	Études des Moléculaires naturelles complexes.
Lender	T	Biologie Animale S.P.C.N. (Orsay).
Magat	T	Physico-chimie des radioéléments.
Mlle Quintin	T	Électrochimie.
Monod	T	Chimie du métabolisme.
Benoit	T	Physiologie animale (Orsay).
De Possel	T	Analyse numérique.
Charlot	T	Chimie analytique.
Haissinsky	T	Radiochimie.
Lemee	T	Physiol. Vég. B.M.P.V. (Orsay).
Guérin	T	Chimie M.P.C. (Orsay).
Chatelet M.	T	Chimie (P.C.B.).
Jean	T	Physique Nucléaire (Orsay).
Mattler	T	Physique (S.P.C.N.).
Michel L.	T	Phys. Théor. des Hautes Énergies (Orsay).
Bergerard	T	Zoologie (Orsay).
Bertein	T	Électronique (Orsay).
Bouissières	T	Chimie des Radioéléments (Orsay).
Mme Couture	T	Thermodynamique et Mécanique physique.
Ellenberger	T	Géologie appliquée sur le terrain.
Franc.	T	Biologie animale (P.C.B.).
Schnell	T	Botanique tropicale (Orsay).
Stolkowski	T	Physiologie générale.
Acher	T	Chimie Biologique (Orsay).
Baudoin	T	Biologie animale (P.C.B).
Beaumont	T	Biologie animale (S.P.C.N).
Blamont	T	Géophysique Ionosphère.
Bourreau	T	Botanique.
Curie D.	T	Physique (M.G.P.).
Durand-Delga	T	Géologie
Freon	T	Chimie organique (Orsay).
Heller	T	Physiologie végétale.
Tortrat	T	Calcul des Probabilités.
Cailleux	T	Géologie (S.P.C.N.).
Magnan	T	Physique (S.P.C.N.).
Daudel	T	Mécanique ondulatoire appl. à la Chimie Théorique et à la Physique nucléaire.
Mlle Fourcroy	T	Biologie Végétale (S.P.C.N.).
Mme Choquet-Bruat	T	Mécanique Analytique et Mécanique céleste.
Mlle Veil	T	Physiologie Générale.
Lwoff	T	Microbiologie.
Siestrunck	T	Mécanique Physique et Expérimentale.
Lacombe	T	Métallur. des métaux Nucléaires.
Brochard	T	Physique P.C.B. (Orsay).
Cabannes	T	Mécanique générale.
Lesieur	T	Mathématiques M.P.C. (Orsay).
Mazet	T	Mécanique générale (Orsay).
Caire	T	Géographie physique et Géologie Dynamique.
Comolet	T	Mécanique des Fluides.
Corabœuf	T	Physiologie Animale.
Delloue	T	Physique de l'exosphère.
Gorenflot	T	Botanique II (Orsay).
Houillon	T	Biologie Animale (P.C.B.).
Jullien J.	T	Chimie (P.C.B.).
Malgrange	T	Technique Mathématique de la Physique.
Olivier	T	Anthropologie.
Nozeran	T	Botanique II (Orsay).
Blanc-Lapierre	T	Physique E.N.S. (Orsay).

Secrétaire général..... R. Poullain.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549214_0055

A la mémoire de mon Père

à ma Mère

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

Qu'il me soit permis d'exprimer ma profonde et respectueuse gratitude à M. Georges Chaudron, Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences, Directeur du Centre d'Études de Chimie Métallurgique (Vitry sur Seine) où ce travail a été réalisé, pour la direction et l'intérêt qu'il a accordés à mes recherches.

Je prie M. Léon Moreau, Directeur-Adjoint du Centre d'Études de Chimie Métallurgique de Vitry, qui a toujours facilité mon travail, de croire à toute ma reconnaissance.

M. Gérard Montel, Maître de Conférences et ancien Chef de Service au Laboratoire de Vitry m'a constamment fait bénéficier de sa grande expérience dans le domaine des phosphates et fluorapatites. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude.

Je présente aussi mes sincères remerciements à M. Ph. Albert, Maître de Recherches, pour les dosages du sodium par radio-activation, M. Lehr, Maître de Recherches pour des études par dilatométrie.

Mes remerciements s'adressent également aux chercheurs et techniciens du Laboratoire de Vitry qui m'ont apporté leur amicale collaboration.

Je tiens enfin à remercier M. P. Hagenmüller, ancien Professeur à la Faculté des Sciences de Saïgon; c'est grâce à ses encouragements et son soutien que j'ai entrepris des études de chimie.

INTRODUCTION

Les méthodes de synthèse des apatites calciques de formule $Ca_{10}(PO_4)_6X_2$ (X = F, OH) et leurs propriétés ont fait l'objet de nombreuses recherches suscitées par l'importance pratique et l'intérêt théorique de ces composés.

Les apatites calciques sont en effet la matière première essentielle de l'industrie des engrais phosphatés et les constituants principaux de l'os et des dents.

En outre, le réseau cristallin de l'apatite se révèle particulièrement stable et permet de nombreuses substitutions : Ca par Sr, Ba, Pb, K, etc..., P par As, Si, S, etc..., F par Cl, Br, CO_3, etc... (1, 2, 3). Certaines études ont révélé l'existence d'apatites non stœchiométriques (4, 5, 6).

Montel a obtenu une fluorapatite par réaction à l'état solide entre le méta ou le pyrophosphate et le fluorure de calcium (6). La réaction est représentée, en première approximation par l'équation :

$$9\ Ca(PO_3)_2 + 11\ CaF_2 \rightarrow 2\ Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 6\ POF_3 \quad (I)$$

Dans certains cas, cette réaction donne naissance à une apatite non stœchiométrique. Il a émis ainsi l'hypothèse que cette non-stœchiométrie pourrait être due à la formation transitoire d'un monofluorophosphate de calcium : la réaction I est en effet comparable à la réaction de formation d'un monofluorophosphate alcalin à partir du métaphosphate et du fluorure, suivant l'équation :

$$(NaPO_3)_3 + 3\ NaF \rightarrow 3\ Na_2PO_3F \quad (II)$$

Nous nous sommes proposé d'établir si le monofluorophosphate de calcium peut effectivement donner naissance à la fluorapatite. Nous avons ainsi préparé le monofluorophosphate de calcium et étudié ensuite sa décomposition par chauffage et son hydrolyse. Afin de préciser nos résultats, nous avons également étudié les sels de strontium et de baryum correspondants.

Les résultats de ces études suggèrent une application en chimie analytique : nous exposerons ainsi une méthode de dosage thermogravimétrique du fluor dans les fluorapatites et fluorures alcalino-terreux.

Au cours de nos recherches, les différents composés obtenus ont été étudiés par diffraction des rayons X monochromatiques, par spectrographie infrarouge et par plusieurs méthodes chimiques. L'évolution des réactions a été suivie par thermogravimétrie et mesure de pH.

Notre thèse qui comporte cinq chapitres, est exposée selon le plan suivant :

Chapitre I. — *Préparation et identification des monofluorophosphates alcalino-terreux.*

Chapitre II. — *Formation de la fluorapatite par décomposition thermique des monofluorophosphates alcalino-terreux.*

§ 1. — *Décomposition du monofluorophosphate de calcium.*

§ 2. — *Décomposition du monofluorophosphate de strontium.*

A. — A l'air.

B. — En atmosphère desséchée.

a) Étude des gaz.
b) Équations chimiques des réactions en atmosphère sèche.
c) Interprétation des résultats expérimentaux.

§ 3. — *Etude quantitative de la décomposition des monofluorophosphates de strontium et de calcium.*

A. — Étude relative au monofluorophosphate de strontium.

a) Détermination du rapport molaire des phases solides.
b) Relation expérimentale entre les rapports molaires des phases solides et les pertes de poids.
c) Relations théoriques.

B. — Interprétation des résultats relatifs à la décomposition du monofluorophosphate de calcium.

§ 4. — *Décomposition du monofluorophosphate de baryum.*

§ 5. — *Problème de la formation des pyrophosphates α métastables.*

Chapitre III. — *Formation de la fluorapatite alcalino-terreuse en atmosphère humide. Application au dosage thermogravimétrique du fluor dans les fluorapatites et fluorures alcalino-terreux.*

§ 1. — *Réactions en atmosphère humide entre le méta ou le pyrophosphate et le fluorure alcalino-terreux.*

§ 2. — *Applications.*

Chapitre IV. — *Formation de la fluorapatite par hydrolyse des monofluorophosphates alcalino-terreux.*

§ 1. — *Hydrolyse du monofluorophosphate de calcium.*

§ 2. — *Hydrolyse du monofluorophosphate de strontium.*

§ 3. — *Hydrolyse du monofluorophosphate de baryum.*

Chapitre V. — *Compléments : Préparation et propriétés des hexafluorophosphates alcalino-terreux.*

Conclusions générales.

CHAPITRE PREMIER

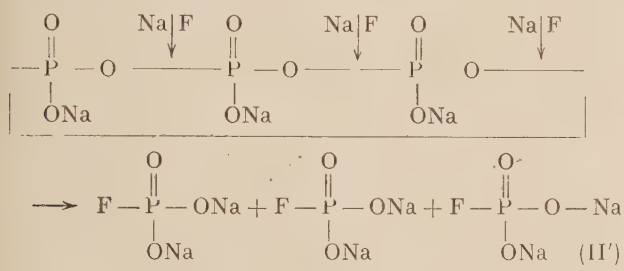
PRÉPARATION ET IDENTIFICATION DES MONOFLUOROPHOSPHATES ALCALINO-TERREUX.

On connaît trois familles de fluorophosphates dérivés des trois acides : *mono-*, *di-* et *hexa*-fluorophosphoriques (H_2PO_3F, HPO_2F_2, HPF_6) (7, 8, 9).

Le premier monofluorophosphate a été préparé par Lange en 1929 par réaction entre l'anhydride phosphorique et le fluorure d'ammonium (8 *b*) :

$$2\,P_2O_5 + 6\,NH_4F \rightarrow 2\,(NH_4)_2PO_3F + 2\,NH_4PO_2F_2 \quad (III)$$

La formation de l'ion fluorophosphorique consiste très probablement, d'après Lange, en une coupure du pont P — O — P par de l'acide fluorhydrique ou un fluorure, comme le montre l'exemple sur la formation du monofluorophosphate de sodium à partir du cyclotrimétaphosphate et du fluorure de sodium (8 *c*) :



Les différents monofluorophosphates (*) alcalins ou d'ammonium ont été ainsi préparés par l'action d'un fluorure sur l'anhydride phosphorique ou sur un métaphosphate (7 *b*, *c*) (10). La préparation des autres monofluorophosphates métalliques peut être réalisée soit à partir des monofluorophosphates d'ammonium (7 *c*), ou de sodium (11) soit par neutralisation de l'acide monofluorophosphorique par une solution d'une base (8 *a*). Nous avons appliqué la première méthode et nous décrirons tout d'abord la préparation des monofluorophosphates de sodium et d'ammonium.

Les différents composés obtenus ont été étudiés par rayons X en rayonnement rigoureusement monochromatique (12, 13) (méthode des poudres, chambre de Seemann Bohlin) et par spectrographie infrarouge. Leur composition a été contrôlée par analyse chimique.

A. — Préparation des monofluorophosphates de sodium et d'ammonium.

1) *Monofluorophosphate de sodium.*

Nous avons préparé le monofluorophosphate de sodium par la méthode de Hill et Audrieth (10). Cette méthode consiste à chauffer à 800 °C, pendant 5 mn, dans un creuset de platine, un mélange intime, équimoléculaire de trimétaphosphate de sodium et de fluorure de sodium. Il se produit la réaction II (ou II'). On laisse ensuite refroidir la masse fondue. Le monofluorophosphate ainsi préparé est impur : il contient une proportion variable de pyrophosphate de sodium qui provient de la décomposition du monofluorophosphate de sodium au cours du chauffage.

Les réactions sont probablement analogues à celles qu'ont observées Munger et Johnson dans le cas du monofluorophosphate de potassium (15 *a*, *b*) :

$$5\,KPO_3F \rightarrow 2\,K_4P_2O_7 + 2\,KF + POF_3\uparrow. \quad (IV)$$

$$2\,K_2PO_3F + H_2O \rightarrow K_4P_2O_7 + 2\,HF\uparrow. \quad (V)$$

L'importance de cette décomposition augmente avec la température et la durée du chauffage.

2) *Monofluorophosphate d'ammonium.*

Les mono- et difluorophosphates d'ammonium se forment simultanément lorsque l'on chauffe à 140° pendant quelques minutes, un mélange intime et sec d'anhydride phosphorique et de fluorure d'ammonium (8 *b*). Le mélange fond et il se produit la réaction (III). Il est possible de séparer les deux sels en traitant le mélange par de l'alcool absolu ammoniacal. Pour cela, on dissout à chaud dans 500 ml d'alcool absolu (chauffage à reflux pendant 3 mn) 30 g du produit obtenu broyé. Le résidu insoluble est éliminé. L'addition de 100 ml d'alcool absolu ammoniacal à la solution précédente, refroidie à 0°, permet ensuite de précipiter le monofluorophosphate d'ammonium. L'alcool ammoniacal a été préparé par barbotage d'ammoniac (desséché par la chaux vive), dans l'alcool absolu, pendant 1 h.

B. — Préparation et identification des monofluorophosphates alcalino-terreux.

Nous avons préparé les monofluorophosphates alcalino-terreux par double décomposition en solutions aqueuses, entre le sel de sodium ou d'ammonium et un sel soluble du métal. Mais il est généralement délicat d'obtenir à partir du monofluorophosphate de sodium les monofluorophosphates alcalino-terreux purs et bien cristallisés avec un rendement convenable. Nous indiquons ci-dessous les précautions à prendre pour obtenir des produits purs avec un rendement élevé.

1) *Monofluorophosphates de calcium hydratés.*

a) *Dihydrate* — $CaPO_3F,\ 2\,H_2O$.

Lorsque l'on verse une solution aqueuse de chlorure de calcium dans une solution de monofluorophosphate de sodium, il se forme en général des cristaux de monofluorophosphate de calcium, mélangés à une phase amorphe aux

(*) Les fluorophosphates sont quelquefois appelés « phosphorofluoridates » (16 *b*) ou même « phosphates complexes » (14 . Ils n'ont rien de commun avec les « halophosphates » ou « fluophosphates », termes impropres que l'on rencontre dans les études des produits luminescents. Ces derniers sont des apatites « activées » par certaines impuretés comme Sb, Mn, etc...

rayons X. Il est possible d'éliminer cette phase amorphe en procédant à un grand nombre de lavages par décantation mais on perd ainsi une proportion importante de cristaux qui sont entraînés avec elle ou qui se dissolvent dans l'eau.

Nous avons amélioré d'une manière appréciable le rendement de la préparation en procédant à une séparation préalable de la phase amorphe. Nous avons en effet constaté par spectrographie infrarouge que cette phase amorphe est essentiellement constituée de pyrophosphate de calcium.

Celui-ci provient très vraisemblablement du pyrophosphate de sodium, formé au cours de la préparation du monofluorophosphate de sodium. Le spectre infrarouge de cette phase amorphe (fig. 1, spectre 5) présente en effet trois bandes larges à 9, 11 et 14 μ caractéristiques d'un pyrophosphate : les positions de ces bandes correspondent en effet, aux vibrations de valence de la liaison de P — O (ionique) (9 μ) de P — O — P (11 μ) et à l'harmonique de la vibration de déformation de P — O — P (11 μ) (16 *a*), (17).

Nous avons d'ailleurs préparé un pyrophosphate de calcium mal cristallisé par double décomposition entre le pyrophosphate de sodium et le chlorure de calcium et vérifié que son spectre infrarouge présente des bandes d'absorption analogues aux précédentes (fig. 1, spectre 6). Nos observations sont conformes à celles de L. Winand (18).

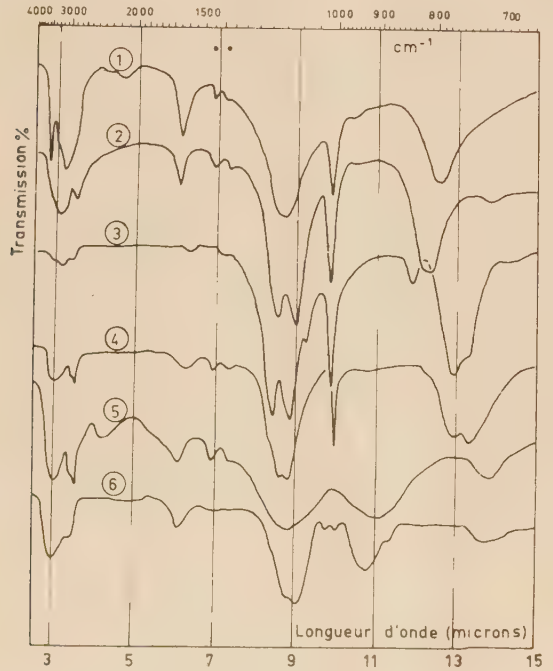


Fig. 1. — Spectres d'abosrption infrarouge.

1. Monofluorophosphate de calcium dihydraté.
2. Monofluorophosphate de strontium monohydraté.
3. Monofluorophosphate de strontium anhydre
4. Monofluorophosphate de baryum.
5. Phase amorphe formée dans la précipitation des monofluorophosphates alcalino-terreux.
6. Pyrophosphate de calcium mal cristallisé provenant de la double décomposition entre $Na_4P_2O_7$ et $CaCl_2$, en solutions aqueuses.

(Bandes marquées • : vaseline).

Nous avons pensé que ce sel amorphe devait précipiter avant le monofluorophosphate, plus soluble. Nous avons donc effectué une précipitation préliminaire en ajoutant 1/7 du volume d'une solution molaire de chlorure ou nitrate de calcium dans un volume d'une solution molaire de monofluorophosphate de sodium. La phase amorphe peu soluble qui se forme presque immédiatement est séparée par filtration. L'addition du reste de chlorure de calcium dans le filtrat nous a permis d'obtenir le monofluorophosphate de calcium bien cristallisé (fig. 2, 3, cliché I) après 12 h de vieillissement du précipité dans la liqueur mère.

$$Na_2PO_3F + CaCl_2 + 2\ H_2O \rightarrow CaPO_3F,\ 2\ H_2O + 2\ NaCl \quad (VI)$$

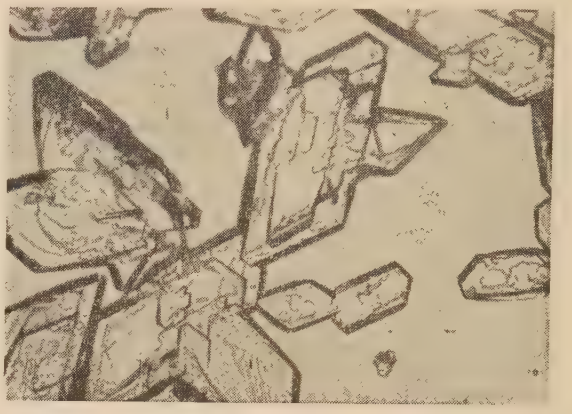


Fig. 2. — Cliché micrographique des cristaux de monofluorophosphate de calcium dihydraté $CaPO_3F$, 2 H_2O (G X 90).

Ce sel est lavé plusieurs fois par décantation avec le minimum d'eau jusqu'à l'absence d'ion Cl^- dans l'eau de lavage, et séché ensuite sous vide en présence d'acide sulfurique concentré.

La préparation du monofluorophosphate de calcium à partir du sel d'ammonium s'effectue aussi avec une précipitation préliminaire afin d'éliminer l'impureté provenant du difluorophosphate présent dans le monofluorophosphate d'ammonium.

Le spectre infrarouge du monofluorophosphate de calcium obtenu est caractéristique des monofluorophosphates (16 *b*, 17, 19).

Il présente en effet (spectre 1, fig. 1) :

— Une bande intense, large vers 1 170 cm^{-1} due à la vibration de valence de la liaison P — O (ionique).

— Une bande moyenne, fine, vers 1 000 cm^{-1}, caractéristique du groupement $[— PO_3]^{2-}$, ou $[PO_3F]^{2-}$ due à la vibration de valence P — O (symétrique).

— Une bande moyenne, large, vers 800 cm^{-1} due à la vibration de valence de la liaison P — F.

Les résultats d'analyse de ce composé correspondent à la composition chimique d'un dihydrate $CaPO_3F$, 2 H_2O :

Composition expérimentale :

F % = 10,7 ± 0,3 ; P % = 17,6 ± 0,3 ; Ca % = 22,8 ± 0,2

Composition théorique ($CaPO_3F$, 2 H_2O) :

F % = 10,92 ; P % = 17,8 ; Ca % 23,0.

Méthodes analytiques.

Nous avons dosé le fluor par volumétrie, à l'aide du nitrate de thorium en présence d'alizarine sulfonate de sodium. La séparation préalable du fluor était réalisée par entraînement de l'acide fluosilicique à la vapeur d'eau d'après la méthode de Willard et Winter (21, 22). Une amélioration à cette méthode apportée par Guntz et Aréne (23) a permis d'éviter une surveillance quasi-permanente de l'opération.

Le phosphore a été dosé sous forme de phosphomolybdate d'ammonium (20). En présence de fortes quantités de fluor (supérieure à 5 % dans le produit), on élimine ce dernier par chauffage avec de l'acide perchlorique.

Le calcium a été dosé soit par précipitation de l'oxalate et dosages manganimétriques de ce dernier (21), soit par le complexon III (24) (éthylène diaminotétraacétate disodique) suivant un procédé en retour.

Le strontium et le baryum ont été dosés sous forme de sulfates (21).

L'eau d'hydratation de certains fluorophosphates a été dosée par la méthode de Fetzer (25). Cette méthode consiste à chauffer dans un flacon A (fig. 4) le produit hydraté dans un solvant non polaire insoluble dans l'eau et moins dense que celle-ci. L'eau et le solvant se condensent dans le réfrigérant R et sont recueillis dans le réservoir B où ils se séparent. L'eau reste au fond de B tandis que le solvant revient en A grâce au siphon S. Dans les anciens appareils de la méthode Fetzer la quantité d'eau était déterminée grâce à une graduation réalisée sur le réservoir B. Nous avons augmenté la sensibilité du dosage en adjoignant au réservoir B un tube semi-capillaire *t* dans lequel nous aspirons la totalité de l'eau recueillie : la quantité d'eau est déterminée grâce à un étalonnage préalable du capillaire (dans notre appareil, 1 cm de longueur sur le tube *t* correspond à un volume de 0,06 ml).

b) *Hémi-hydrate et monohydrate.*

Rowley et Stucky ont obtenu l'hémi-hydrate $CaPO_3F$, 1/2 H_2O par déshydratation du dihydrate sous vide à 65° en présence de P_2O_5 pendant 2 j. Cet hémi-hydrate se transforme ensuite, dans une atmosphère humide, en monohydrate (11). Nous avons obtenu par ce procédé, l'hémi-hydrate bien cristallisé (fig. 3, cliché II). Son spectre infrarouge ressemble beaucoup à celui du dihydrate à quelques petits déplacements de bandes près. Mais nous n'avons pu obtenir par aucun moyen le sel anhydre. L'essai de déshydratation du dihydrate par la méthode de Fetzer provoque la décomposition de ce sel (voir chap. IV).

2) *Monofluorophosphates de strontium.*

a) *Monofluorophosphate de strontium hydraté.*

On connaissait jusqu'à présent un monofluorophosphate de strontium monohydraté. Sa préparation est analogue à celle du monofluorophosphate de calcium. Nous avons aussi procédé à une précipitation préliminaire pour éliminer la phase amorphe. Les cristaux de monofluorophosphate de strontium obtenus sont opaques et présentent des formes arrondies difficiles à photographier. Son spectre infrarouge est caractéristique des monofluorophosphates (fig. 1, spectre 2) et conforme à celui qu'à obtenu Corbridge (16 *b*). Son diagramme de rayons X est présenté sur la figure 3 (cliché III). Nous avons dosé l'eau de ce composé par la méthode de Fetzer en utilisant le xylène (Eb = 144°) et trouvé une mole H_2O (± 0,05) par mole de monofluorophosphate. Les résultats d'analyse confirment que c'est un monohydrate :

Composition expérimentale (sel précipité).

$$F\ \% = 9{,}1 \pm 0{,}3;\quad P\ \% = 14{,}9 \pm 0{,}3;$$
$$Sr\ \% = 42{,}7 \pm 0{,}4.$$

Composition théorique ($SrPO_3F$, H_2O).

$$F\ \% = 9{,}33;\quad P\ \% = 15{,}24;\quad Sr\ \% = 43.$$

Nous avons déterminé la solubilité de l'hydrate dans l'eau par analyse des éléments d'une solution saturée de ce sel. Elle est de 5,8 g/l (± 0,2), à 25° avec le monofluorophosphate de strontium provenant de Na_2PO_3F.

b) *Monofluorophosphate de strontium anhydre.*

Nous avons mis en évidence le monofluorophosphate de strontium anhydre en déshydratant le monohydrate par chauffage entre 100 et 450° (voir aussi le chapitre II, § 2). Nous avons obtenu en effet un composé bien cristallisé (fig. 3, cliché IV). Son spectre infrarouge (fig. 1, spectre 3)

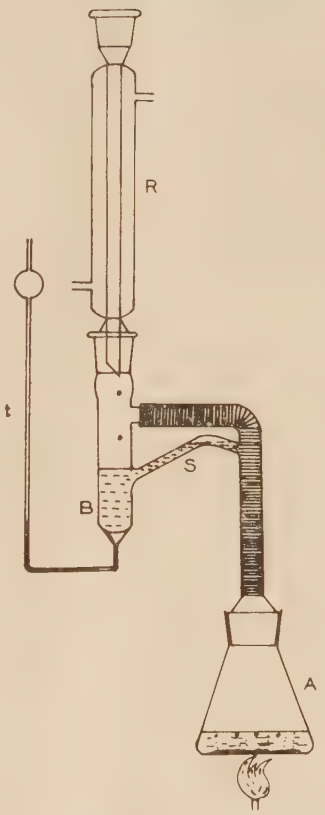


Fig. 4. — Appareil de dosage de l'eau par distillation avec un solvant non polaire moins dense que l'eau.

est caractéristique du monofluorophosphate. La bande de vibrations de la liaison P — O (ionique) est dédoublée (1 120 et 1 200 cm^{-1}) comme dans le cas du monohydrate (spectre 2). Remarquons en outre l'existence de faibles bandes vers 3 300 et 1 600 cm^{-1} dues à l'eau adsorbée restant dans le sel anhydre. La perte de poids par déshydratation et les résultats d'analyse du produit obtenu confirment qu'il s'agit bien du monofluorophosphate de strontium anhydre :

Composition expérimentale (produit obtenu à 300°) :

$$F\ \% = 10{,}0 \pm 0{,}3;\quad P\ \% = 16{,}4 \pm 0{,}4;$$
$$Sr\ \% = 47{,}0 \pm 0{,}4.$$

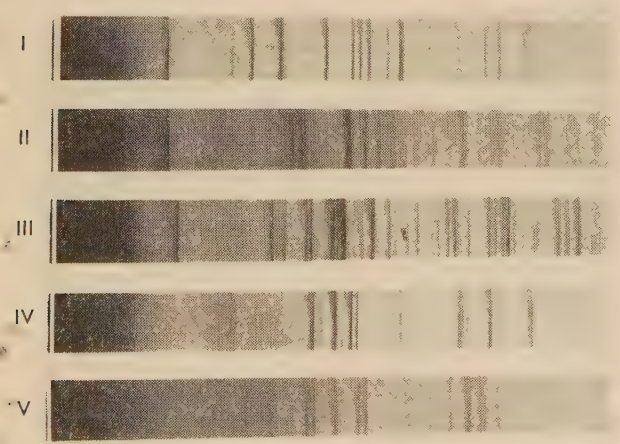


Fig. 3. — Clichés de rayons X des différents monofluorophosphates.

I de calcium dihydraté.
II de calcium hémi-hydraté.
III de strontium monohydraté.
IV de strontium anhydre (par chauffage).
V de baryum.

Composition théorique ($SrPO_3F$) :

F % = 10,23; P % = 16,7; Sr % = 47,2.

La solubilité du sel anhydre est environ de 0,6 g/l à 25 °C.

3) *Monofluorophosphate de baryum.*

Sa préparation est analogue à celle des monofluorophosphates de calcium ou de strontium. La précipitation préliminaire est également nécessaire, mais les concentrations des solutions peuvent être faibles (0,2 mole/l) car ce sel est très peu soluble (7 *c*). Son spectre infrarouge (fig. 1, spectre 4) est caractéristique du monofluorophosphate (16 *b*). Son diagramme de rayons X est présenté sur la figure 3 (cliché V). Les résultats d'analyse de ce composé sont les suivants :

Composition expérimentale (sel précipité) :

F % = 7,8 ± 0,2; P % = 12,6 ± 0,3;
Ba % = 56,5 ± 0,4

Composition théorique ($BaPO_3F$) :

F % = 8,08; P % = 13,17; Ba % = 58,4.

Les teneurs expérimentales des éléments sont inférieures aux valeurs théoriques. Ces écarts sont dus à la présence d'une certaine quantité d'eau retenue par ce sel. Le dosage par la méthode de Fetzer donne cependant une teneur relativement faible, 1 % environ. Mais l'étude de ce sel par chauffage montre qu'il contient 3 % d'eau qui ne s'élimine pas totalement à moins de 500° (voir chapitre II, § 4).

Conclusions.

Nous avons préparé les différents monofluorophosphates alcalino-terreux et les avons identifiés par spectrographie infrarouge. Les différents produits obtenus ont été caractérisés à l'aide des rayons X et de l'analyse chimique. La spectrographie infrarouge nous a permis en outre de déterminer la nature de l'impureté amorphe formée dans ces préparations. Nous avons trouvé une méthode de séparation de cette impureté.

Nous avons augmenté la sensibilité du dosage de l'eau par la méthode de Fetzer en apportant une modification à l'appareil.

Nous avons enfin mis en évidence un nouveau composé : le monofluorophosphate de strontium anhydre qui jouera un rôle très important dans nos études de décomposition thermique des monofluorophosphates.

CHAPITRE II

FORMATION DE LA FLUORAPATITE PAR DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES MONOFLUOROPHOSPHATES ALCALINO-TERREUX.

L'étude de la synthèse de la fluorapatite par voie sèche à partir du méta- ou pyrophosphate et du fluorure de calcium avait conduit Montel à émettre l'hypothèse suivant laquelle un fluorophosphate de calcium pouvait se former, de façon transitoire au cours de cette réaction. La décomposition de ce fluorophosphate donnerait ensuite naissance à une fluorapatite non stœchiométrique, présentant un excès de fluor (6). Nous avons étudié, pour cette raison, la décomposition des monofluorophosphates alcalino-terreux par chauffage. Cette étude a porté essentiellement sur la décomposition des monofluorophosphates de calcium et de strontium. Nous signalerons également les premiers résultats d'une étude de la décomposition du monofluorophosphate de baryum.

I. — Décomposition thermique du monoflorophosphate de calcium.

Le monofluorophosphate de calcium obtenu par double décomposition est un dihydrate $CaPO_3F$, 2 H_2O (chapitre I). Nous avons été amené à étudier sa décomposition successivement par chauffage dans l'air (26) puis en atmosphère desséchée.

A. — *Décomposition dans l'air.*

En chauffant ce composé à l'air, en température croissante (180°/h) dans un creuset de platine (*), nous obtenons la courbe de thermopesée 1 (fig. 5). Cette courbe présente une première perte de poids comprise entre 90 et 160°. L'analyse chimique montre que tout le fluor est resté dans le produit solide : il s'est donc essentiellement dégagé de la vapeur d'eau. La proportion d'eau dégagée est de 1,5 H_2O ($\pm$ 0,1) par mole. Mais le produit obtenu à 160° est presque amorphe. Son diagramme de rayons X (fig. 7, cliché I) présente en effet quelques bandes très larges et des raies principales de l'hémi-hydrate $CaPO_3F$, 1/2 H_2O à peine visibles (raies marquées A). Son spectre infrarouge présente des bandes très larges difficilement interprétables (fig. 6, spectre 1) et des bandes (à 1 650 et 3 500 cm^{-1}) dues à l'eau restée dans ce produit. Le produit obtenu à la fin de cette première phase de décomposition serait un hémi-hydrate $CaPO_3F$, 1/2 H_2O dont une grande partie serait très mal cristallisée.

Une perte progressive de poids se produit entre 160 et 480°. Il se dégage de l'acide fluorhydrique que nous avons identifié par une méthode qui sera précisée plus loin. Les produits solides obtenus entre ces températures sont amorphes aux rayons X mais leurs spectres infrarouge (fig. 6, spectre 2) présentent des bandes larges à 9, 11 et 14 μ caractéristiques d'un pyrophosphate amorphe (voir chapitre I). Il s'agirait très vraisemblablement d'un mélange de produits amorphes de monofluorophosphate et de pyrophosphate de calcium. Ce dernier était formé par décomposition du premier. Vers 490°, la courbe de thermopesée présente une anomalie qui correspond à une petite perte de poids : l'interprétation de cette anomalie sera précisée dans notre étude de la décomposition en atmo-

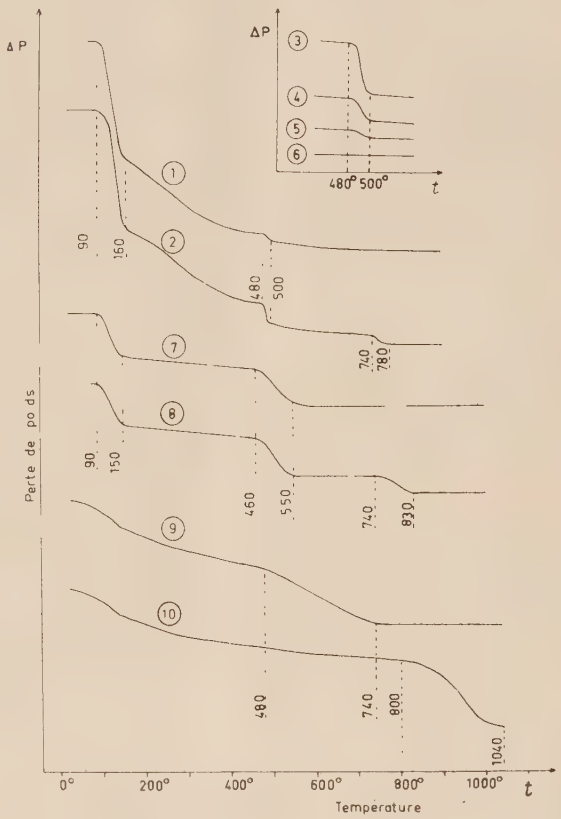


Fig. 5. — Thermogravimétrie en température croissante.

Courbes 1 et 5	$CaPO_3F$, 2 H_2O,	180°/H, à l'air.
Courbes 2 et 3	—	180°/H, en atmosphère sèche.
4	—	300°/H, à l'air
6	—	12°/H, —
7	$SrPO_3F$, H_2O	180°/H —
8	$SrPO_3F$, H_2O	180°/H, en atmosphère sèche.
9	$BaPO_3F$	180°/H, à l'air.
10	$BaPO_3F$	180°/H, en atmosphère sèche.

(*) L'étude par thermogravimétrie de tous nos produits a été réalisée en creuset de platine : ce matériau ne réagit pratiquement pas avec les fluorophosphates, phosphates ou fluorures alcalino-terreux.

sphère sèche. Vers 510° se forme une phase solide cristallisée : le pyrophosphate de calcium α (27) (fig. 7, cliché II) qui apparaît ici sous une forme métastable : il se transforme vers 600° irréversiblement en pyrophosphate de calcium β stable (fig. 7, cliché III). En effet, le domaine de stabilité du pyrophosphate de calcium α se situe au-dessus de 1 140° et celui du pyrophosphate β au-dessous (28, 29).

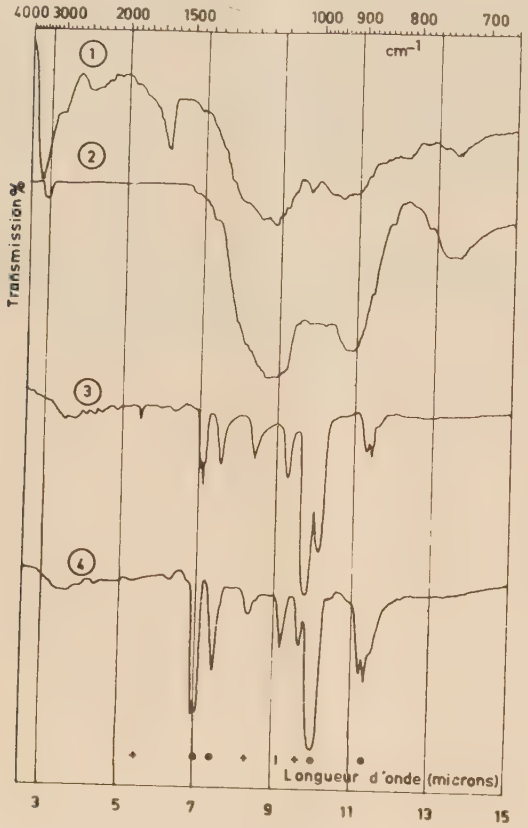


Fig. 6. — Spectres d'absorption infrarouge.

1. Monofluorophosphate de calcium chauffé à 160°.
2. Monofluorophosphate de calcium chauffé à 400°.
3. Gaz obtenu dans le tube de silice
4. Gaz obtenu dans le tube de cuivre } provenant de la décomposition thermique de $SrPO_3F$ en atmosphère sèche.

Bandes marquées • POF_3
\+ SiF_4
| gaz non identifié.

Nous pouvons donc en première approximation représenter la réaction globale de décomposition de $CaPO_3F$, 2 H_2O dans l'air par l'équation :

$$2\ CaPO_3F,\ 2\ H_2O \xrightarrow{100\ 500^\circ} Ca_2P_2O_7 + 2\ HF\uparrow + 3\ H_2O\uparrow \qquad (VII)$$

Remarque. — L'étude par dilatométrie et analyse thermique différentielle ne met pas nettement en évidence la transformation du pyrophosphate α métastable en pyrophosphate β (transformation qui a lieu entre 550-600°). Celle-ci aurait été masquée par le phénomène de frittage. (La transformation allotropique normale β → α (à 1 140°, température croissante) correspond à une contraction brusque et importante révélée par la courbe de dilatométrie et à un pic endothermique sur le diagramme de l'analyse thermique).

Par contre, la formation du pyrophosphate α métastable (correspondant à l'anomalie à 490° sur les courbes de thermopesée 1 et 2 (fig. 5) se traduit par un pic exothermique important.

Identification de l'acide fluorhydrique dégagé.

Quoique la perte de poids du monofluorophosphate, après sa décomposition dans l'air, corresponde bien à la quantité d'acide fluorhydrique dégagé, calculée d'après l'équation VII, nous avons voulu confirmer la nature de cet acide et montrer l'absence de phosphore dans le gaz dégagé, afin de vérifier si la réaction ne libère pas, dans ces conditions, des gaz phosphofluorés tels que PF_3, PF_5 ou POF_3.

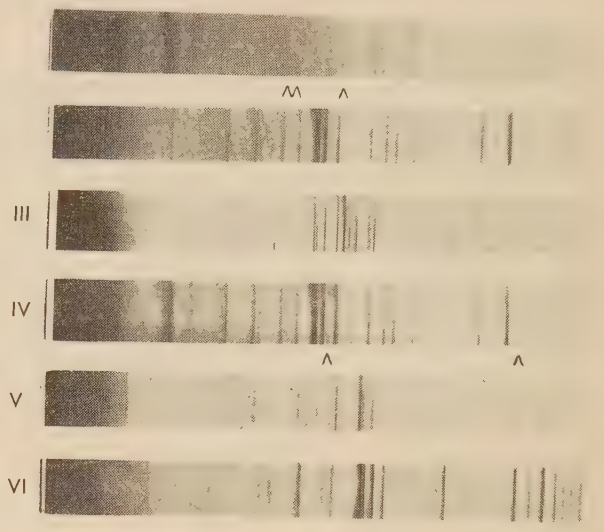


Fig. 7. — Clichés de rayons X des produits de décomposition du monofluorophosphate de calcium ;

En atmosphère humide :

I. Produit obtenu à 160° (raies marquées Λ : $CaPO_3F$, 1/2 H_2O
II. Produit obtenu à 550° ($Ca_2P_2O_7\alpha$)
III. Produit obtenu à 650° ($Ca_2P_2O_7\beta$)

En atmosphère sèche.

IV. Produit obtenu à 550° ($Ca_2P_2O_7\alpha$ et CaF_2 avec raies marquées Λ).
V. Produit obtenu à 850° ($Ca_2P_2O_7\beta$ et fluoropatite calcique).
VI. Fluorapatite calcique pure.

Pour cela, nous avons chauffé le monofluorophosphate placé dans une nacelle de platine N à l'intérieur d'un tube de cuivre T (fig. 8). Ce tube a été nickelé afin de réduire l'attaque chimique de l'acide fluorhydrique et l'oxydation. Il est chauffé extérieurement grâce à un four F, avec une vitesse de chauffe déterminée : 180°/H. Un générateur A fournit de la vapeur d'eau à 100° qui parcourt le tube intérieurement, pour assurer une humidité suffisante à l'atmosphère nécessaire à la décomposition du monofluorophosphate. La vapeur d'eau entraîne le gaz dégagé par la réaction. Elle est condensée ensuite dans un réfrigérant descendant R situé à l'autre extrémité du tube. La solution

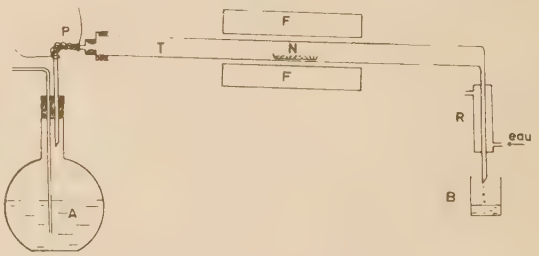


Fig. 8. — Dispositif d'entraînement par la vapeur d'eau de l'acide fluorhydrique formé dans la décomposition des monofluorophosphates.

P : résistance de préchauffage.

d'acide recueillie dans un bécher B en polyéthylène est soumise à l'analyse chimique. Le tableau I donne les résultats obtenus après une décomposition complète d'un gramme de monofluorophosphate en présence de vapeur d'eau dans le tube de cuivre nickelé.

au cours de cette thermopesée en effectuant les diagrammes de rayons X des produits obtenus après la perte de poids à 490°. La figure 7 (cliché IV) indique que le produit obtenu à 580° serait un mélange de pyrophosphate de calcium α et d'une petite quantité de fluorure de calcium.

TABLEAU I

	Pertes de poids % de $CaPO_3F$, 2 H_2O	pH de la solution (500 ml)	F (mg)	P (mg)
Théorique (équation VII)	27,0	2,54	109	0
Expérimental	27,2 ± 0,2	2,6 ± 0,2	98 ± 5	indosable

Variation de la perte de poids avec la vitesse de chauffe.

Le tableau II montre que la perte de poids (*) expérimentale varie en fonction de la vitesse de chauffe de la thermopesée, et qu'elle est très proche de la perte théorique lorsque la température s'élève très lentement (12°/h). Cette variation de la perte de poids totale nous a conduit à envisager l'influence de la vapeur d'eau : l'équation VII montre en effet que l'eau intervient chimiquement dans la réaction et l'on conçoit qu'un défaut de ce réactif puisse modifier la réaction totale. Nous avons donc été amené à étudier la décomposition du monofluorophosphate de calcium en atmosphère sèche afin de trouver la différence avec sa décomposition en atmosphère humide et de préciser ainsi l'influence de la vapeur d'eau.

La perte de poids observée vers 760° serait due à la formation de la fluorapatite suivant une réaction mise en évidense par Montel, entre le pyrophosphate et le fluorure de calcium (6).

La formation de fluorure, ainsi que celle de l'apatite est donc favorisée par l'absence, au moins partielle, de la vapeur d'eau. Cette influence de la vapeur d'eau se manifeste de façon particulièrement sensible sur la perte de poids observée à 490°. La figure 5 montre que cette perte de poids est nettement plus importante en atmosphère sèche qu'en atmosphère non desséchée (courbes 3 et 4). En outre, elle tend à s'annuler lorsque l'on diminue la vitesse de chauffe en atmosphère non desséchée (courbes 5 et 6). C'est donc l'intervention chimique d'une certaine quantité

TABLEAU II

Thermogravimétrie en température croissante de $CaPO_3F$, 2 H_2O *dans l'air.*

Vitesse de chauffe	300 °/H	180 °/H	50°/H	12°/H	Perte théorique (éq. VII)
Perte de poids % (ΔP)	28,3 + 0,2	27,8 ± 0,2	27,3 ± 0,2	26,8 ± 0,2	27,0

B. — *Décomposition en atmosphère sèche.*

Le chauffage de $CaPO_3F$, 2 H_2O dans un courant d'azote bien desséché donne la courbe de thermopesée 2 (fig. 5).

Le dispositif de séchage comporte des tubes et colonnes mis mis en série, contenant respectivement du chlorure de calcium anhydre, de la pierre ponce sulfurique, du perchlorate de magnésium anhydre et de l'anhydride phosphorique dispersé sur la laine de verre.

Cette courbe présente deux anomalies : l'une vers 490° et l'autre vers 760°. Le produit obtenu à 800° est un mélange de pyrophosphate α et de fluorapatite (fig. 7, cliché V) : ce dernier composé n'apparaissait pas lorsque la décomposition avait lieu dans l'air. La perte de poids totale varie d'une expérience à l'autre, mais elle est toujours supérieure à celle relative à la thermopesée dans l'air. Elle peut atteindre 32 %. Cette augmentation de la perte de poids est due tout d'abord à la plus grande importance de l'anomalie à 490° et ensuite à l'apparition d'une nouvelle perte de poids à 760 °C.

Nous avons cherché à préciser les phénomènes observés de vapeur d'eau qui est responsable des écarts observés, au cours du chauffage dans l'air, entre les pertes de poids théoriques et expérimentales (tableau II). Il est raisonnable de penser qu'aux faibles vitesses de chauffe, la réaction est suffisamment lente pour que l'eau consommée par la réaction soit renouvelée par les mouvements de convection de l'air.

Quoiqu'il en soit, il ne nous a pas semblé commode de poursuivre plus avant cette étude de l'action de la vapeur d'eau, sur un produit qui en contient initialement une forte proportion et qui libère de l'eau jusqu'à des températures voisines de 500°. Cette déshydratation constitue un obstacle à l'étude quantitative des phénomènes en atmosphère sèche. Nous allons donc poursuivre cette étude à l'aide du monofluorophosphate de strontium anhydre qui nous permettra de nous affranchir au maximum de l'intervention de la vapeur d'eau.

II. — Décomposition thermique du monofluorophosphate de strontium.

Le monofluorophosphate de strontium obtenu par double décomposition à la température ambiante est un monohydrate $SrPO_3F$, H_2O (chapitre I). Il donne naissance, par chauffage, à un sel anhydre.

(*) Dans ces études, la perte de poids ΔP après une réaction est rapportée au poids du produit initial et exprimée en pourcentage.

La thermopesée montre que la déshydratation du monohydrate commence vers 90° et se termine vers 150° (fig. 5, courbes 7 et 8) en présence ou en absence de vapeur d'eau. Le monofluorophosphate de strontium anhydre ainsi obtenu (fig. 9, cliché I) est pratiquement stable jusqu'à 460°. Chauffé au-dessus de 460°, ce sel anhydre se décompose mais, ici aussi, les phénomènes sont très sensibles à l'action de la vapeur d'eau. Nous étudierons successivement sa décomposition en atmosphère non desséchée et desséchée.

A. — *Décomposition dans l'air.*

La courbe de thermopesée dans l'air (fig. 5, courbe 7) de $SrPO_3F$ anhydre présente une perte de poids comprise entre 460-550° qui correspond à la décomposition de ce composé : en présence de la vapeur d'eau atmosphérique, il se forme du pyrophosphate de strontium (fig. 9, cliché II) et de l'acide fluorhydrique que nous avons identifié par la méthode indiquée dans le paragraphe 1. Cette décomposition est représentée par une équation chimique analogue à l'équation VII :

$$2\,SrPO_3F + H_2O \xrightarrow{460\ 550^\circ} Sr_2P_2O_7 + 2\,HF\nearrow \qquad \text{(VIII)}$$

La perte de poids expérimentale se rapproche de la perte théorique lorsque la vitesse de chauffe diminue. Ceci est tout à fait comparable à ce qui se passe dans la décomposition du sel de calcium (tableau II).

Remarque. — Le pyrophosphate de strontium apparaît dans cette décomposition vers 550° sous la forme α (30), bien que le domaine de stabilité de cette forme se trouve au-dessus de 750° (29, 31). Il se trouve ainsi dans le domaine de stabilité de la forme β (au-dessous de 750°) mais nous n'avons pas constaté sa transformation en forme β, quelle que soit la température à laquelle il est chauffé.

B. — *Décomposition en atmosphère sèche.*

La courbe de thermopesée de $SrPO_3F$ anhydre dans l'azote desséché (fig. 5, courbe 8) présente deux pertes de poids, l'une vers 500° et l'autre vers 800°. Le produit solide obtenu à 600°, après la première perte de poids est un mélange de pyrophosphate α et de fluorure de strontium (fig. 9, cliché III). Le produit obtenu à 900° après la deuxième perte de poids est un mélange de pyrophosphate α et de fluorapatite de strontium (fig. 9, cliché IV). Ces résultats sont globablement analogues à ceux que l'on a observés lors de la décomposition du sel de calcium. Mais il est bien net que c'est du monofluorophosphate de strontium anhydre qui se décompose, en atmosphère sèche, vers 500° en pyrophosphate et fluorure de strontium. Vers 800° ces deux composés réagissant pour donner naissance à la fluorapatite.

Afin d'établir les équations chimiques relatives à la formation des pyrophosphate et fluorure et celle de la fluorapatite en atmosphère sèche, nous avons procédé d'abord à l'identification des gaz libérés par ces réactions.

a) *Etude des gaz.*

Appareillage :

Nous avons construit un appareil qui permet de chauffer les produits à étudier dans le vide, de suivre la réaction par la variation de pression du gaz libéré et de faire les déterminations approximatives des températures de changement d'état physique du gaz à la pression atmosphérique. Il permet en outre de mesurer le volume total de gaz libéré et d'en extraire des volumes connus afin de les soumettre à l'analyse. Cet appareil comporte essentiellement les éléments suivants (fig. 10) :

1. — *Un dispositif de chauffage* qui se compose d'un four R et d'un tube T en silice ou en cuivre.

2. — *Des condenseurs de gaz* C_1 et C_2 qui sont des tubes de verre « Pyrex ».

3. — *Des manomètres à mercure* M_1 et M_2, M_1 mesure la pression de gaz dans l'appareil, M_2 sert de référence.

4. — *Un tube gradué* G d'un volume de 120 cm³ qui communique d'une part avec le réservoir à mercure B, par un tube de caoutchouc, et d'autre part grâce au robinet à deux voies r_1 avec le condenseur C_1. Ce dernier peut aussi communiquer avec l'appareil grâce au robinet r_1.

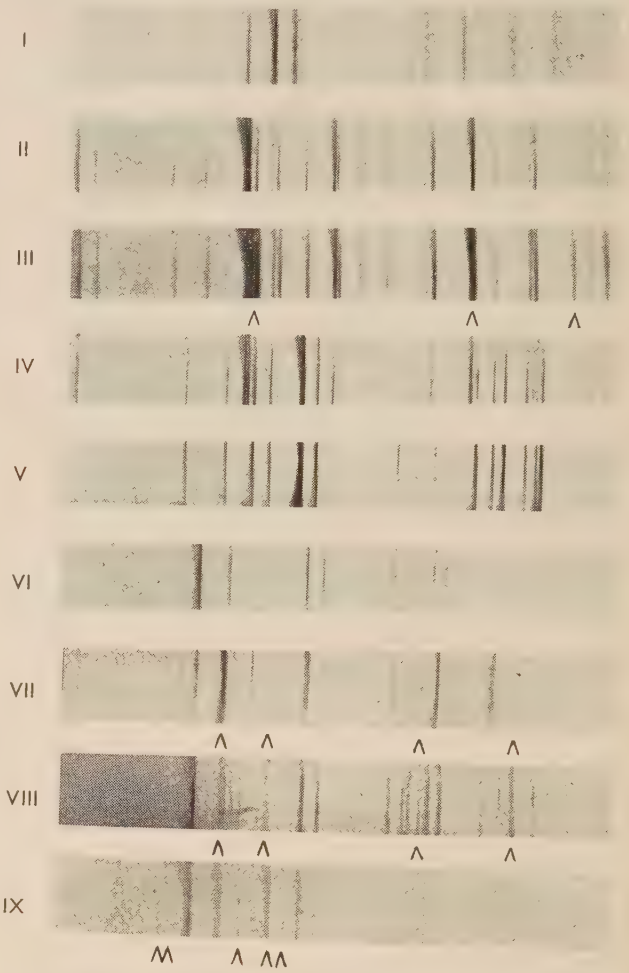


Fig. 9. — Clichés de rayons X des produits de décomposition :

Du monofluorophosphate de strontium :

En atmosphère humide :

I ($SrPO_3F$ anhydre) ;
II ($Sr_2P_2O_7\alpha$).

En atmosphère sèche :

III ($Sr_2P_2O_7\alpha$ et SrF_2 avec raies marquées Λ).
IV. ($Sr_2P_2O_7\alpha$ et fluoropatite de strontium).
V. Fluororapatite de strontium pure.

Du monofluorophosphate de baryum :

En atmosphère humide :

VI ($Ba_2P_2O_7\delta$).

En atmosphère sèche :

VII ($Ba_2P_2O_7\alpha$ et BaF_2 avec raies marquées Λ).
VIII. ($Ba_2P_2O_7\delta$ et BaF_2 avec raies marquées Λ).
IX. ($Ba_2P_2O_7\delta$ et fluoropatite de baryum avec raies marquées Λ).

5. — *Un tube courbé t de petit diamètre intérieur* (1 mm) muni d'un robinet. Ce tube sert à l'extraction d'un volume de gaz déterminé du tube G.

6. — *Un système de pompage* qui comporte une pompe à vapeur de mercure mise en série avec une pompe à palettes. Le vide dans l'appareil se fait à travers le robinet à trois voies r_2 et mesuré grâce à un tube à décharge P (plücker).

L'atmosphère dans l'appareil est desséchée par de l'anhydride phosphorique placé dans une nacelle N.

Dans nos premiers essais, le chauffage sous vide du monofluorophosphate de strontium dans un tube en silice a donné un gaz qui présente les caractères du tétrafluorure de silicium SiF_4. La spectrographie infrarouge (fig. 6, spectre 3) indiquait toutefois la présence de l'oxytrifluorure de phosphore POF_3. Nous avons pensé que les gaz fluorés dégagés réagissent avec la silice à température élevée pour donner naissance à SiF_4. Nous avons évité en grande partie cette formation de SiF_4 en remplaçant le tube en silice par un tube de cuivre. Le chauffage de ce dernier demande certaines précautions. Un dispositif indiqué sur la même figure 10 permet ce chauffage. Le tube de cuivre T est chauffé dans un courant externe d'azote qui circule à travers le manchon en porcelaine *m* ce qui empêche l'oxydation du cuivre. Le joint cuivre-pyrex (S) est constitué par un mélange « d'araldite » et de poudre de cuivre qui n'est pratiquement pas attaqué par les gaz fluorés. Le refroidissement du côté du joint S est assuré par un réfrigérant E en cuivre où circule de l'eau froide.

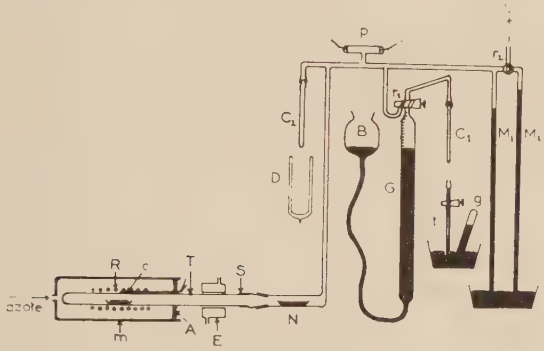


Fig. 10. — Schéma de l'appareil destiné à l'étude des gaz fluorés.

T : tube de cuivre (longueur 100 cm, diamètre intérieur 2,4 cm, épaisseur 2 mm).
R : résistance chauffante en « Kanthal » A 1 (1 500 W).
c : thermocouple dans une gaine de silice.
A : bouchon d'amiante.
V : vers les pompes à vide.

Manipulation :

Le volume intérieur de l'appareil (T, C_2 et P) (de 810 cm³) a été déterminé en faisant varier le volume du tube gradué G et en appliquant la loi de Mariotte. Le volume d'un gaz enfermé dans l'appareil peut être déterminé directement en condensant d'abord le gaz dans le condenseur C_1 puis en mettant ensuite C_1 en communication avec le tube gradué C. Nous avons déterminé approximativement les températures de changement d'état des gaz sous la pression atmosphérique, en mettant le condenseur C_1 en contact avec un mélange réfrigérant. La température était mesurée à l'aide d'un thermocouple placé à côté du tube condenseur. Pour extraire le gaz, on l'emmagasine d'abord dans le tube gradué G et on ferme le robinet r_1. Le tube *t* est adapté à la place de C_1, vidé d'air, et plongé ensuite dans une cuve à mercure. En soulevant le réservoir B et en ouvrant les robinets, nous pouvons faire passer un volume connu de gaz dans un tube à essai gradué *g*.

Dans chaque expérience le produit à étudier est mis dans une nacelle en cuivre placée à l'intérieur du tube T. Nous l'avons chauffé préalablement sous vide à 50° environ au-dessous de la température de décomposition pendant 1 h pour chasser au maximum l'eau adsorbée. Le produit est ensuite chauffé à une température supérieure à celle de la réaction (de 100° environ), pendant 30 mn. Le gaz libéré par la réaction est condensé dans C_2 au contact de l'azote liquide. Après avoir mesuré le volume total du gaz (25 °C, 1 atmosphère) et ses températures de changement d'état nous en avons extrait des volumes connus pour les soumettre aux analyses chimiques et à la spectrographie infrarouge. La perte de poids est déterminée par pesée.

Remarque. — Aux températures élevées (> 800°) le cuivre s'évapore sous vide et se dépose sur le produit. Ce phénomène modifie légèrement la perte de poids.

Résultats. — Nature du gaz obtenu dans les réactions en atmosphère sèche.

Les gaz obtenus dans le tube de cuivre par décomposition de $SrPO_3F$ anhydre à 650 et à 900°, présentent les mêmes caractères. Ils se condensent en grande partie (4/5 de leur volume environ) au contact d'un mélange de carboglace-éther éthylique (— 78,5 °C). En réchauffant le solide obtenu nous constatons une fusion vers — 68 °C. Le liquide formé s'évapore ensuite vers — 40 °C. Le tableau III montre que seul POF_3 présente ces caractères. Enfin, tout le gaz se solidifie vers — 100 °C.

La spectrographie infrarouge confirme ces résultats. On voit sur la figure 6 (spectre 4) qu'il s'agit essentiellement de POF_3 (32). La proportion de SiF_4 (33 *a*, *b*) a nettement diminué. La composition chimique du gaz correspond à celle d'un mélange de POF_3 et SiF_4 :

Composition trouvée (10 cm³ de gaz).
F = 26 ± 2 mg P = 13 + 1 mg.
Composition calculée (10 cm³ du mélange 4 POF_3 + SiF_4)
F = 27 mg P = 11 mg.

TABLEAU III

Constantes physiques des gaz fluorés susceptibles d'exister dans le mélange gazeux (34).

Composé fluoré	F (°C)	E (°C) (760 mm)	S (°C) (Sublimation 760 mm) (35)
POF_3	— 68	— 39,8	
PF_5	— 93,7	— 84,5	
PF_3	— 160	— 95	
SiF_4		à 1 810 mm Hg : — 65	— 95

Remarque. — Dans certains cas, nous observons dans le tube condenseur un reste de liquide qui ne s'évapore que par léger chauffage à la pression atmosphérique : c'est essentiellement de l'acide fluorhydrique (odeur, formation de CaF_2). La présence d'autres produits de l'hydrolyse de POF_3 (36) comme H_2PO_3F, HPO_2F_2 (Eb 108 °C) est probable. Ces composés seraient formés par l'action de l'eau résiduelle retenue par le produit solide sur POF_3.

A la suite de ces résultats, nous pouvons conclure qu'en atmosphère desséchée, la décomposition à 500° ainsi que la réaction à 800° donnent essentiellement naissance à *l'oxytrifluorure de phosphore* POF_3. Mais la présence d'une certaine quantité d'eau adsorbée sur le produit rend cette atmosphère très légèrement humide ce qui permet d'expliquer la formation d'acide fluorhydrique et de tétrafluorure de silicium.

b) *Equation chimique des réactions en atmosphère sèche, établies en première approximation.*

La décomposition de $SrPO_3F$ vers 500° en atmosphère sèche donne donc naissance aux trois composés suivants : pyrophosphate de strontium, fluorure de strontium et oxytrifluorure de phosphore. Nous trouvons ainsi l'équation chimique (37) :

$$5\ SrPO_3F \xrightarrow{460\ 540^\circ} 2\ Sr_2P_2O_7 + SrF_2 + POF_3\uparrow \qquad (IX)$$

Vers 800°, la réaction entre le pyrophosphate et le fluorure de strontium conduit à la fluorapatite et à l'oxytrifluorure de phosphore :

$$18\ Sr_2P_2O_7 + 14\ SrF_2 \xrightarrow{\sim 800^\circ} 5\ Sr_{10}(PO_4)_6F_2 + 6\ POF_3\uparrow \qquad (X)$$

...

La réaction X est analogue à celle qui est mise en évidence par Montel dans le cas des sels de calcium (6, 38).

L'ensemble des équations IX et X permet d'écrire l'équation globale de décomposition du monofluorophosphate :

$$14\ SrPO_3F \xrightarrow{460\text{-}800^\circ} 2\ Sr_2P_2O_7 + Sr_{10}(PO_4)_6F_2 + 4\ POF_3\uparrow \qquad (XI)$$

c) *Interprétation des résultats expérimentaux.*

Le tableau IV donne les résultats expérimentaux et théoriques (équations IX et XI) relatives aux décompositions du monofluorophosphate de strontium anhydre (1 g de produit) effectuées dans l'appareil (fig. 10) avec le tube de cuivre.

TABLEAU IV

	Températures de chauffage		
	400-650° (éq. IX)	650-900° (éq. X)	400-900° (réaction globale) (éq. XI)
Volume de gaz (cm³) (25°, 1 atm) exp.	20 ± 0,5	8 ± 0,5	28 ± 1
Volume de gaz (cm³) (25°, 1 atm) théor.	24,2	10,3	34,5
Perte de poids % ΔP exp.	9,8		12,8
Perte de poids % ΔP théor.	11,2		16,0

Les volumes de gaz dégagés et les pertes de poids observés sont inférieurs à ceux que l'on pouvait déduire des équations (IX et XI). Nous avons pensé que ces différences pouvaient être attribuées en particulier à deux phénomènes. D'une part des traces d'eau retenues par le fluorophosphate provoquent, à température élevée, une hydrolyse d'une partie de POF_3 (36) en donnant naissance à l'acide fluorhydrique. D'autre part, une certaine proportion d'ions fluor peut être retenue dans le solide par substitution à l'oxygène dans le réseau d'apatite (6).

Nos analyses de gaz nous ont montré que la vapeur d'eau intervient certainement (formation de HF et SiF_4). Mais nous allons procéder à une étude quantitative dans le prochain paragraphe afin de vérifier si cette intervention de l'eau est le seul facteur qui provoque l'abaissement de la perte de poids expérimentale.

III. — Étude quantitative de la décomposition des monofluorophosphates de strontium et de calcium.

A. — *Etude relative au monofluorophosphate de strontium.*

Nous avons abordé cette étude à l'aide du monofluorophosphate de strontium qui existe sous forme de sel anhydre et nous permet ainsi de maîtriser l'intervention de la vapeur d'eau.

L'étude de la décomposition de $SrPO_3F$ en atmosphère sèche nous a montré que les volumes de gaz dégagés et les pertes de poids observées sont inférieurs aux valeurs théoriques (tableau IV). Ces pertes de poids expérimentales sont comprises entre les valeurs théoriques relatives respectivement à l'atmosphère sèche (équations IX et XI) et à l'atmosphère humide (équation VIII). Ces constatations nous ont permis de penser que lorsqu'il existe de l'eau résiduelle, les réactions en atmosphère humide et en atmosphère sèche se produisent simultanément en donnant naissance à un mélange de gaz (HF et POF_3) et à un mélange de phases solides dont les proportions varient en fonction de la quantité d'eau qui intervient.

Cette étude consistera donc à observer d'abord si les proportions des phases solides varient effectivement avec le degré d'humidité de l'atmosphère dans laquelle s'effectue la décomposition du monofluorophosphate et ensuite si ces variations (en fonction de la perte de poids AP) suivent bien des relations théoriques que nous avons établies à partir des équations précédentes, en considérant l'intervention de l'eau.

Nous exposerons tout d'abord le procédé de détermination du rapport molaire des phases solides dans les produits formés.

a) *Détermination du rapport molaire des phases solides.*

Nous avons effectué cette détermination par analyse quantitative aux rayons X, à l'aide d'un diffractomètre muni d'un compteur Geiger-Muller. Nous avons ainsi établi expérimentalement des courbes d'étalonnage qui permettent de déterminer les rapports molaires des phases solides ($R = SrF_2/Sr_2P_2O_7$ et $R' = Sr_{10}(PO_4)_6F_2/Sr_2P_2O_7$) en fonction des rapports des intensités des raies convenablement choisies respectives à ces phases (fig. 11, courbes I et II).

Pour le mélange fluorure de strontium-pyrophosphate de strontium nous avons choisi les raies suivantes :

$\theta = 30{,}76°$ pour SrF_2 (rayonnement $CoK\alpha_1$, correspondant à la raie 311).

$\theta = 28{,}66°$ et $28{,}94°$ pour $Sr_2P_2O_7\alpha$ (correspondant aux distances réticulaires $d = 1{,}85$ A et 1,865 A).

Pour le mélange fluoropatite de strontium-pyrophosphate de strontium α, les raies suivantes :

$\theta = 18{,}60°$, pour l'apatite (raie 300).

$\theta = 19{,}32°$ et $19{,}53°$ pour le pyrophosphate ($d = 3{,}09$ et 3,06 Å).

Remarque. — La reproductibilité des mesures de l'intensité des raies dépend essentiellement de l'état de cristallisation des phases étudiées qui peut varier d'une préparation à l'autre. Ainsi, la précision obtenue dépend des phases étudiées. Pour les mélanges SrF_2 — $Sr_2P_2O_7$ l'erreur est la plus faible (~ 3 %) tandis que pour les autres mélanges, elle peut atteindre 6 %.

b) *Relations expérimentales entre les rapports molaires des phases solides formées et les pertes de poids.*

Nous avons chauffé le monofluorophosphate de strontium sur la thermobalance en température croissante (180°/h) dans une atmosphère plus ou moins desséchée. Le chauffage était arrêté à 650° pour l'étude de la décomposition de $SrPO_3F$ proprement dite (réaction vers 500°) ou à 900° pour l'étude de la transformation en fluorapatite.

TABLEAU V

Rapports molaires des phases solides et pertes de poids observées dans différentes décompositions thermiques de $SrPO_3F$ ($R = SrF_2/Sr_2P_2O_7$; $R' = Sr_{10}(PO_4)_6F_2/Sr_2P_2O_7$).

Thermopesée — Température maximum atteinte		Atmosphère				
		Humide	peu sèche		sèche	très sèche
		air	azote desséché par $CaCl_2$		azote desséché par $CaCl_2$ et H_2SO_4	azote desséché par $CaCl_2$, H_2SO_4 $MgClO_4$, P_2O_5
650°	R	0,03	0,29		0,32	0,43
	ΔP	6,8	8,3		9,9	10,1
900°	R′	0,02	0,9	0,19	0,29	0,32
	ΔP′	7,5	9,9	12,6	13,6	14,1

Les résultats obtenus, indiqués sur le tableau V, montrent que les rapports des phases solides R et R′ ainsi que les pertes de poids ΔP ont effectivement varié avec le degré d'humidité de l'atmosphère. La figure 13 I représente ainsi les variations expérimentales R et R′ en fonction de ΔP (courbes B et C).

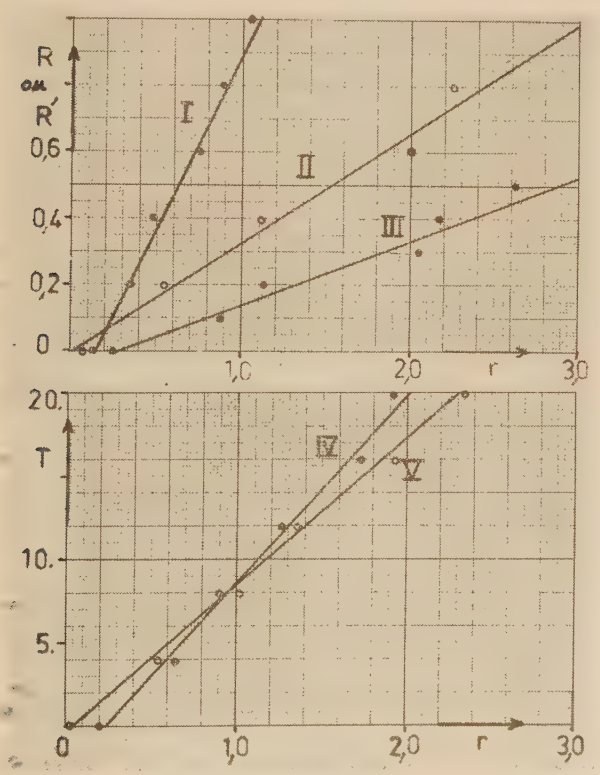


Fig. 11. — Courbes d'étalonnage indiquant le rapport molaire des phases solides en fonction du rapport d'intensité des raies de diffraction.

r = rapport d'intensité des raies X.

Courbe I : R = rapp. molaire $SrF_2/Sr_2P_2O_7\alpha$
Courbe II : R′ = rapp. molaire $Sr_{10}(PO_4)_6F_2/Sr_2P_2O_7\alpha$
Courbe III : R′ = rapp. molaire $Ca_{10}(PO_4)_6F_2/Ca_2P_2O_7\beta$
Courbe IV : T = rapp. molaire $SrF_2/Sr_{10}(PO_4)_6F_2$
Courbe V : T = rapp. molaire $CaF_2/Ca_{10}(PO_4)_6F_2$

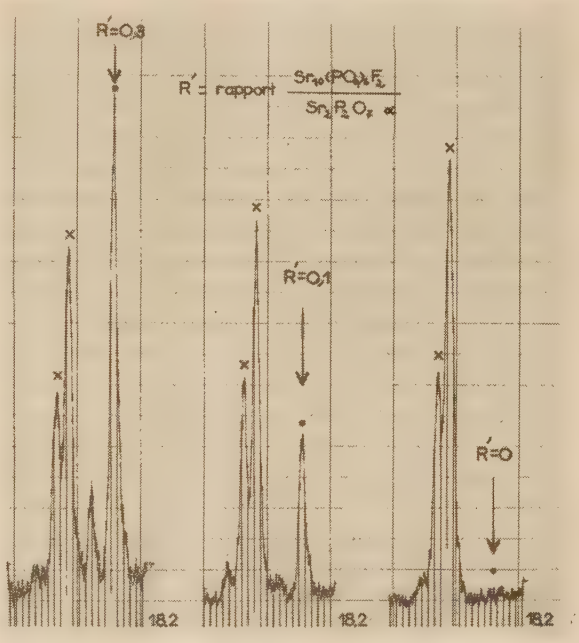


Fig. 12. — Diagrammes de diffraction des rayons X montrant la variation du rapport molaire R′ (fluorapatite/pyrophosphate) avec la quantité de vapeur d'eau intervenant dans la décomposition thermique du monofluorophosphate de strontium.

Raies marquées • : fluorapatite
× : pyrophosphate α.

De gauche à droite, la proportion d'apatite diminue à mesure que la quantité d'eau qui intervient augmente.

La figure 12 montre que la variation du rapport des phases solides relatif à différentes expériences est relativement importante et se prête bien à la détermination par diffraction des rayons X.

c) *Relations théoriques entre les rapports molaires des phases solides formées et les pertes de poids relatives à la décomposition de* $SrPO_3F$.

Afin d'étudier si les variations expérimentales représentées sur la figure 13 I peuvent être interprétées uniquement par l'intervention chimique de la vapeur d'eau dans les réactions, nous avons établi les relations théoriques suivantes :

α) *Relations relatives à la décomposition à* 500°.

Rappelons que les décompositions de $SrPO_3F$ en présence et en absence de vapeur d'eau sont représentées respectivement par les équations :

$$2\ SrPO_3F + H_2O \xrightarrow[(\Delta P = 5{,}93\%)]{} Sr_2P_2O_7 + 2\ HF \quad (VIII)$$

$$5\ SrPO_3F \xrightarrow[(\Delta P = 11{,}2\%)]{} SrF_2 + 2\ Sr_2P_2O_7 + POF_3 \quad (IX)$$

En additionnant ces deux dernières équations nous obtenons une équation unique où figure x, la fraction d'eau qui intervient dans les réactions :

$$5\ SrPO_3F + 2{,}5\ x H_2O \rightarrow (1 - x)SrF_2 + (2 + 0{,}5\ x)Sr_2P_2O_7 + (1 - x)POF_3 + 5\ x HF \quad (XII)$$

Soit R le rapport molaire $SrF_2/Sr_2P_2O_7$ et ΔP la perte de poids %, nous avons d'après l'équation XII :

$$R = \frac{1 - x}{2 + 0{,}5\ x}$$

$$\Delta P = \frac{104(1 - x) + 100\ x - 2{,}5 \times 18\ x}{5 \times 185{,}6} \times 100$$

en éliminant x entre ces expressions, nous obtenons la

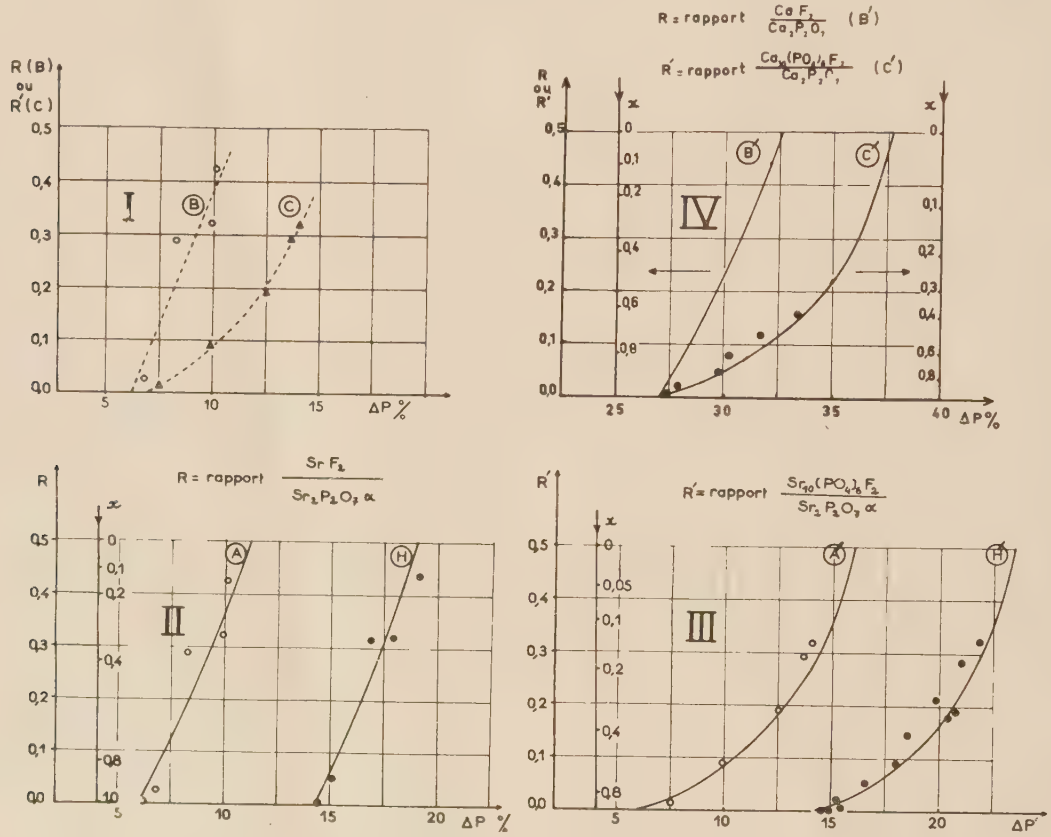


Fig. 13. — Variation du rapport molaire des phases solides en fonction de la perte de poids dans la décomposition thermique des monofluorophosphates. (Variation théorique : courbes en trait continu).

Fig. I. — Décomposition à 500° (B) et réaction globale 400-800° (C) de $SrPO_3F$ anhydre.
Fig. II. — Décomposition à 500° de $SrPO_3F$ anhydre (A) et de l'hydrate $SrPO_3F$, H_2O (H).
Fig. III. — Décomposition globale 400-800° de $SrPO_3F$ anhydre (A') et de l'hydrate $SrPO_3F$, H_2O (H').
Fig. IV. — Décomposition à 490° (B') et réaction globale 400-800° (C') de $CaPO_3F$, $2\ H_2O$.
L'ordonnée x est liée à la quantité d'eau qui intervient dans la réaction (voir texte).

Lorsque la quantité d'eau fournie par l'atmosphère est insuffisante (moins de 0,5 mole H_2O par mole $SrPO_3F$, soit $0{,}5\ x\ H_2O$, (avec $0 \leqslant x \leqslant 1$) la proportion de $SrPO_3F$ qui se décompose suivant chacune de ces réactions correspond respectivement à x et $(1 - x)$. Nous pouvons donc remplacer les équations précédentes par les deux équations équivalentes suivantes :

$$x[5\ SrPO_3F + 2{,}5\ H_2O \rightarrow 2{,}5\ Sr_2P_2O_7 + 5\ HF] \quad (VIII')$$

$$(1 - x)\ [5\ SrPO_3F \rightarrow SrF_2 + 2\ Sr_2P_2O_7 + POF_3] \quad (IX')$$

relation :

$$R = \frac{11{,}85 - 2\ \Delta P}{\Delta P - 32{,}33} \quad (XIII)$$

Soit ΔP_H la perte de poids rapportée à l'hydrate $SrPO_3F$, H_2O nous trouvons une relation analogue entre R et ΔP_H

$$R = \frac{2\Delta P_H - 28{,}49}{38{,}31 - \Delta P_H} \quad (XIII')$$

Cette relation s'applique au cas où l'on prend l'hydrate comme produit de départ, dans les thermopesées par exemple. L'hydrate a en effet une composition mieux définie que le sel anhydre. Lors du chauffage à température croissante, l'eau d'hydratation devait être éliminée avant la décomposition et ne peut donc participer aux réactions.

La figure 13 II représente les courbes théoriques correspondant aux relations (XIII et XIII') entre R et ΔP, R et ΔP_H (courbes A et H).

β) *Relation relative à la réaction globale* (400 à 800°).

Nous avons vu que vers 500°, $SrPO_3F$ se décompose en absence d'eau, en fluorure et en pyrophosphate de strontium et que vers 800°, ces deux composés réagissent pour donner de la fluorapatite. Ici aussi, l'eau peut intervenir (voir aussi chap. III). Elle modifie à la fois la proportion d'apatite formée et la perte de poids.

Rappelons que les décompositions globales de $SrPO_3F$ entre 400 et 800° sont représentées respectivement par les équations :

$$2\ SrPO_3F + H_2O \xrightarrow[(\Delta P' = 5{,}93\%)]{} Sr_2P_2O_7 + 2\ HF \quad (VIII)$$

$$14\ SrPO_3F \xrightarrow[(\Delta P' = 16\%)]{} Sr_{10}(PO_4)_6F_2 + 2\ Sr_2P_2O_7 + 4\ POF_3 \quad (XI)$$

On en déduit l'équation unique suivante où figure x :

$$14\ SrPO_3F + 7\ xH_2O \rightarrow (1-x)Sr_{10}(PO_4)_6F_2 + (2+5x)Sr_2P_2O_7 + 4(1-x)POF_3 + 14\ xHF$$

Soit $\Delta P'$ la perte de poids et R' le rapport molaire $Sr_{10}(PO_4)_6F_2/Sr_2P_2O_7$. En éliminant x entre les expressions de R' et de $\Delta P'$ déduites de l'équation XIV nous obtenons la relation :

$$R' = \frac{5{,}93 - \Delta P'}{5\,\Delta P' - 100{,}2} \quad (XV)$$

Soit $\Delta P'_H$ la perte de poids rapportée à l'hydrate $SrPO_3F$, H_2O. Nous avons une relation analogue entre R' et $\Delta P'_H$.

$$R' = \frac{4{,}2\ 4 - \Delta P'_H}{5\ \Delta P'_H - 135{,}56} \quad (XV)$$

Cette relation s'applique au cas où l'on prend l'hydrate comme produit de départ.

La figure 13 III représente les courbes théoriques correspondant aux relations (XV et XV') entre R' et $\Delta P'$, R' et $\Delta P'_H$ (courbes A' et H').

d) *Discussion.*

Cette étude a montré que dans la décomposition de $SrPO_3F$ à 500°, aussi bien que dans la formation de la fluorapatite, la variation du rapport des phases solides avec la perte de poids suit bien les relations théoriques qui ont été établies en tenant compte de l'intervention chimique d'une quantité variable de vapeur d'eau.

En observant les figures 13 II et 13 III nous constatons cependant que même en atmosphère considérée comme très sèche, les valeurs expérimentales de R et R', ΔP et $\Delta P'$ (représentées par les points les plus hauts sur les figures) n'atteignent pas leur valeur théorique maximum (soit $R = R' = 0{,}5$; $\Delta P = 11{,}2\ \%$, $\Delta P' = 16\ \%$). Nous exposons ci-dessous une interprétation de ces phénomènes qui tient compte de l'action chimique de l'eau dans les réactions :

Dans le chauffage en atmosphère humide, l'eau nécessaire aux réactions peut être fournie par l'atmosphère en quantité suffisante (1/2 mole H_2O par mole $SrPO_3F$) lorsque la température s'élève très lentement. Ceci a été montré dans les thermopesées des monofluorophosphates à l'air (tableau II). On conçoit ainsi que les résultats expérimentaux ont atteint leur valeur minimum correspondant aux réactions établies en présence de vapeur d'eau (équation VIII). Les réactions en atmosphère humide sont donc quantitatives lorsque l'eau intervient en quantité suffisante.

Mais en atmosphère desséchée une certaine quantité d'eau résiduelle adsorbée sur le produit solide peut intervenir dans les réactions. L'existence de cette eau a été prouvée par spectrographie infrarouge (fig. 1, spectre 3, bandes vers 3 300 et 1 600 cm^{-1}). Nous avons d'ailleurs constaté que dans le chauffage de $SrPO_3F$ anhydre sous vide au-dessus de 170°, en présence de P_2O_5, ce produit continue à dégager de l'eau jusqu'à la température de décomposition de $SrPO_3F$ (460° environ). Cette eau a été visiblement absorbée par l'anhydride phosphorique (*). Il est très probable qu'au-dessus de 460°, il existe encore de l'eau résiduelle dans $SrPO_3F$ qui se dégage et intervient ainsi dans les décompositions. Cette eau serait donc la cause de l'abaissement du rapport des phases solides et de la perte de poids expérimentale.

L'échelle des x sur la figure 13 permet de déterminer la fraction d'eau x qui intervient dans chaque expérience. Dans la réaction globale de formation d'apatite en atmosphère sèche par exemple (point le plus haut de la figure 13 III), on trouve une valeur de x égale à 0,13 environ. La quantité d'eau correspond à environ 0,65 % en poids de $SrPO_3F$. Ceci représente approximativement la quantité d'eau que l'on n'a pas pu éliminer.

Cette interprétation qui fait appel uniquement à l'intervention de l'eau paraissait satisfaisante : l'accord entre les résultats théoriques et expérimentaux représentés sur les figures 13 II et 13 III est en effet correct. Mais les marges d'erreurs expérimentales qui proviennent surtout de la détermination du rapport molaire des phases solides, ne sont pas suffisamment étroites pour permettre d'écarter la possibilité d'une rétention de fluor dans le réseau de fluorapatite, d'après l'hypothèse de Montel (6). La proportion de fluor en excès que Montel a trouvée dans certaines fluorapatites est en effet relativement faible, 1 % au maximum. Dans nos études la fluorapatite est mélangée au pyrophosphate et ne pouvait être étudiée directement (par une mesure de densité, par exemple). L'analyse montre cependant qu'il n'y a pas d'excès visible de fluor dans le mélange (dont la proportion d'apatite est connue). Cela ne simplifie pas leur étude : la spectrographie infrarouge ne permet pas en effet de mettre en évidence la présence d'une si faible proportion de fluor (sous forme d'ion PO_3F^- dans le réseau d'apatite éventuellement). L'analyse quantitative aux rayons X ne permet pas non plus de mettre en évidence une présence possible de 0,3 mole de fluorure dans une mole de fluorapatite qui correspondrait à cet excès de fluor de 1 %.

B. — *Interprétation des résultats relatifs à la décomposition du monofluorophosphate de calcium.*

Dans l'étude de la décomposition du monofluorophosphate de calcium (§ 1) nous avions observé une réaction à 490° (fig. 5, courbe 2), mais nous n'avions pas établi d'équation chimique, car l'influence de l'eau n'était pas bien connue, ainsi que la nature du produit initial de cette réaction. D'autre part, nous ne pouvions expliquer pourquoi il se formait si peu d'apatite (R' = 0,15 seulement).

En comparant les résultats des thermopesées en atmosphère sèche, relatives aux monofluorophosphates de calcium et de strontium (fig. 5, courbes 2 et 8) nous constatons une grande analogie entre les différentes étapes de leur décomposition :

1. — Déshydratation (partielle dans le cas du sel de calcium).
2. — Formation de fluorure et de pyrophosphate.
3. — Formation de fluorapatite.

(*) Cette perte d'eau explique, en partie, la petite perte de poids entre 160 et 450° que l'on voit sur les courbes de thermopesée de $SrPO_3F$ 7 et 8 (palier non horizontal).

Nous trouvons ainsi une interprétation des phénomènes relatifs à la décomposition du monofluorophosphate de calcium en atmosphère sèche :

1) La réaction à 490° correspondrait à la décomposition d'une certaine quantité de monofluorophosphate de calcium en pyrophosphate et en fluorure selon une équation analogue à l'équation IX :

$$5\ CaPO_3F \rightarrow CaF_2 + 2\ Ca_2P_2O_7 + POF_3\uparrow \quad (XVI)$$

Comme il y a intervention chimique de l'eau, nous représentons donc la décomposition globale par une équation analogue à l'équation XII et nous trouvons ainsi une relation entre la perte de poids ΔP_H et le rapport molaire R ($R = CaF_2/Ca_2P_2O_7$) :

$$R = \frac{54{,}0 - 2\,\Delta P_H}{\Delta P_H - 55{,}17} \quad (XVII)$$

La figure 13 IV représente la courbe relative à cette relation (courbe B').

Vers 800° le fluorure de calcium réagit avec le pyrophosphate pour donner naissance à la fluorapatite et à POF_3 (37)

$$18\,Ca_2P_2O_7 + 14\,CaF_2 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 6\,POF_3\uparrow \quad (XVIII)$$

La réaction globale est représentée par une équation analogue à l'équation XIV et nous trouvons ainsi une relation entre le rapport molaire des phases $R'(Ca_{10}(PO_4)_6F_2/Ca_2P_2O_7)$ et la perte de poids $\Delta P'_H$:

$$R' = \frac{\Delta P'_H - 27{,}0}{210{,}0 - 5\,\Delta P'_H} \quad (XIX)$$

ΔP_H et $\Delta P'_H$ sont les pertes de poids relatives au dihydrate qui est notre produit de départ car le sel anhydre n'est pas bien défini.

La figure 13 IV représente la courbe relative à cette relation (courbe C').

Ces courbes B' et C' montrent que la perte de poids diminue et se rapproche de sa valeur minimum (27 %) lorsque la fraction d'eau x, qui intervient dans les réactions, tend vers 1, conformément aux résultats de l'expérience (tableau II).

D'autre part, la décomposition en atmosphère sèche (représentée par le point expérimental le plus haut sur la figure) montre que le rapport R' est égal à 0,15 environ. La faible proportion d'apatite formée est donc due à l'intervention d'une quantité d'eau relativement importante. Dans les réactions cette quantité correspond à la fraction d'eau $x = 0{,}4$ et représente 2 % du poids du dihydrate. Ce résultat n'est pas excessif par rapport à la quantité d'eau retenue par le monofluorophosphate de calcium chauffé à 160°; cette quantité est environ 0,5 H_2O pour 1 mole de dihydrate, soit 5 % de son poids.

Remarque. — Les rapports molaires des phases solides relatifs à la figure 13 IV ont été déterminés grâce à la courbe d'étalonnage III (fig. 11). Les raies choisies ont été les suivantes :

$\theta = 18{,}65°$ et $18{,}83°$ pour la fluorapatite calcique (raies 112 et 211, ray. $CoK\alpha_1$).

$\theta = 16{,}86°$ et $17{,}27°$ pour le pyrophosphate de calcium β ($d = 3{,}085$ et $3{,}017$ Å).

En conclusion, nous avons entrepris une étude quantitative de la variation du rapport molaire des phases solides formées en fonction de la perte de poids dans la décomposition des monofluorophosphates de strontium et de calcium. Cette étude montre que même si l'on opère dans une atmosphère soigneusement desséchée, il peut subsister suffisamment d'eau adsorbée sur le solide qui intervient chimiquement et modifie ainsi sensiblement la perte de poids et la composition des produits solides ou gazeux. Cette eau est donc la principale cause de l'écart entre les résultats théoriques et expérimentaux. Mais la limite de sensibilité des méthodes que nous avons utilisées n'a pas permis de déceler d'autres réactions complexes possibles, susceptibles de donner naissance à une fluorapatite non stœchiométrique avec un excès de fluor, observée par Montel. L'étude des pyrophosphates de calcium et de strontium sous une forme métastable apportera un autre élément à ce problème (voir § 5).

IV. — Décomposition thermique du monofluorophosphate de baryum.

En chauffant à l'air le monofluorophosphate de baryum précipité, nous obtenons la courbe de thermopesée 9 (fig. 5). Cette courbe présente une perte de poids progressive jusqu'à 450°. La perte de poids est de 3 % environ du poids initial. Il se dégage principalement de la vapeur d'eau. Le produit solide obtenu à 400° présente le même diagramme de rayons X que le produit de départ. C'est donc du monofluorophosphate de baryum anhydre.

Entre 450 et 730° la thermopesée présente une perte de poids. Il se dégage de l'acide fluorhydrique et le produit solide obtenu à 800° est du pyrophosphate de baryum δ (29) (fig. 9, cliché VI). La réaction de décomposition de $BaPO_3F$ dans l'atmosphère humide peut être représentée par l'équation :

$$2\ BaPO_3F + H_2O \xrightarrow{450\text{-}750°} Ba_2P_2O_7 + 2\ HF \quad (XX)$$

Le monofluorophosphate de baryum chauffé dans un courant d'azote desséché donne la courbe de thermopesée 10 (fig. 5). Le produit se déshydrate en grande partie jusqu'à 400° (comme le produit chauffé à l'air). Entre 400 et 800° une légère perte de poids serait due au départ d'une petite quantité d'eau fortement adsorbée sur le produit. Les rayons X montrent que le produit obtenu à 750° est toujours le sel anhydre $BaPO_3F$.

Après une perte de poids entre 800 et 1 100°, le produit solide obtenu est un mélange de pyrophosphate α et de fluorure de baryum (fig. 9, cliché VII). Le domaine de stabilité de pyrophosphate α se trouve au-dessous de 790° et celui du pyrophosphate δ, au-dessus de cette température (29). Le pyrophosphate α obtenu ci-dessus est métastable et se transforme en phase δ après un long chauffage à 1 000° (fig. 9, cliché VIII). La décomposition de $BaPO_3F$ en atmosphère sèche est donc analogue à celle de $SrPO_3F$ et peut être représentée par l'équation :

$$5\ BaPO_3F \xrightarrow{800\ 1100°} BaF_2 + Ba_2P_2O_7 + POF_3\uparrow \quad (XXI)$$

Le fluorure et le pyrophosphate formés réagissent vers 1 200° pour donner naissance à la fluorapatite barytique :

$$18\ Ba_2P_2O_7 + 14\ BaF_2 \rightarrow 5\ Ba_{10}(PO_4)_6F_2 + 6\ POF_3\uparrow \quad (XXII)$$

La décomposition globale du monofluorophosphate de baryum en atmosphère sèche peut donc être représentée par l'équation :

$$14\ BaPO_3F \xrightarrow{800\ 1200°} 2\ Ba_2P_2O_7 + Ba_{10}(PO_4)_6F_2 + 4\ POF_3\uparrow \quad (XXIII)$$

On obtient ainsi finalement un mélange de fluorapatite et de pyrophosphate (fig. 9, cliché IX).

V. — Problème de la formation des pyrophosphates α alcalino-terreux métastables.

Le domaine de stabilité du pyrophosphate de calcium α se situe au-dessus de 1 140° (28), celui du pyrophosphate de strontium α au-dessus de 750° (29) 31 et celui du pyrophosphate de baryum α au-dessous de 790° (29). Au cours des études de décomposition des monofluorophosphates nous avons constaté l'apparition des pyrophosphates α de calcium et de strontium, à des températures (vers 550°)qui se trouvent nettement au-dessous de leur domaine de stabilité et l'apparition du pyrophosphate de baryum α (à 1 000°) au-dessus de son domaine de stabilité (§ 1, §, 2, § 4).

La cause de la formation de ces pyrophosphates métastables peut être attribuée à une certaine quantité de fluor retenu dans leur réseau cristallin. Nous avons confirmé cette hypothèse en étudiant l'action de l'acide fluorhydrique sur différents phosphates de calcium ou de strontium : ainsi, si l'on traite par cet acide (à 40 %) à température ambiante, des phosphates de calcium (*ortho*, *méta*, pyrophosphate β) ou des phosphates *mono-* ou distrontianiques, ces produits se décomposent en fluorure et en phosphate mono ou diacide. Ces produits de décomposition portés à 400-500° donnent les pyrophosphates α. S'ils ne sont pas traités par l'acide fluorhydrique ces composés donnent d'autres pyrophosphates, γ ou β selon le cas.

Mais nous avons constaté que les ions Na^+ provoquent également dans certains cas, une stabilisation du pyrophosphate de strontium α (voir tableau VI, 5 et 6e cas). Nous nous sommes affranchi de l'action de cette impureté, dans les monofluorophosphates alcalino-terreux, en les préparant à partir du monofluorophosphate d'ammonium. Le tableau VI montre que la formation du pyrophosphate α par décomposition du monofluorophosphate n'est probablement pas due à l'eflet du sodium (2e cas et 4e cas).

En réalité, cette étude est très délicate, à cause d'une part de la faible proportion de fluor mise en jeu (0,5 % au maximum), et d'autre part, de la présence possible d'une petite quantité de fluorure indécelable par les rayons X, formé à la suite d'un léger déficit de vapeur d'eau (selon les équations IX et XVI). La proportion de fluor introduite dans le réseau du pyrophosphate est ainsi probablement inférieure à 0,5 % mais nous n'avons pas pu déterminer sa teneur exacte.

Conclusions.

La décomposition thermique du monofluorophosphate de calcium dihydraté apparaît comme un phénomène assez complexe : la perte de poids du produit initial varie d'une expérience à l'autre. Les résultats obtenus diffèrent suivant l'atmosphère dans laquelle le composé est chauffé : dans l'air le monofluorophosphate de calcium se décompose en pyrophosphate et en acide fluorhydrique qui se dégage :

$$2\ CaPO_3F,\ 2\ H_2O \rightarrow Ca_2P_2O_7 + 2\ HF\uparrow + 3\ H_2O\uparrow \quad (I)$$

Dans le vide ou en atmosphère sèche, il se forme en outre de la fluorapatite. La vapeur d'eau joue donc un rôle capital dans cette décomposition. Cependant nous n'avons pu pousser davantage l'étude en atmosphère sèche car le monofluorophosphate de calcium se déshydrate encore à des températures relativement élevées (500 °C). Aussi, avons nous poursuivi ce travail en utilisant le monofluorophosphate de strontium anhydre.

Ce dernier composé se décompose dans l'air suivant une réaction analogue à celle relative au sel de calcium :

$$2\ SrPO_3F + H_2O \rightarrow Sr_2P_2O_7 + 2\ HF\uparrow \quad (II)$$

TABLEAU VI

Teneur en sodium des difiérents produits qui donnent naissance au pyrophosphate α métastable. L'analyse du sodium a été effectuée par spectrométrie γ après radioactivation par les neutrons.

N°	Produit	Préparation à partir de	Na °/₀₀	Température de formation du pyrophosphate α
1	$CaPO_3F,\ 2\ H_2O$	Na_2PO_3F	0,20	400-500°
2	$CaPO_3F,\ 2\ H_2O$	$(NH_4)_2PO_3F$	0,01	idem
3	$SrPO_3F,\ H_2O$	Na_2PO_3F	0,20	550°
4	$SrPO_3F,\ H_2O$	$(NH_4)_2PO_3F$	0,006	600°
5	$Sr_2P_2O_7$ hydraté	$Na_4P_2O_7$	0,30	400°
6	$SrHPO_4 + NaNO_3$	-	10,00	500°

L'analyse chimique montre que ces pyrophosphates α-métastables contiennent environ 0,5 % de fluor. Mais la rétention du fluor dans le réseau du pyrophosphate n'a pu être mise en évidence, ni par les rayons X ni par la spectrographie infrarouge. En effet, nous n'avons pas constaté de différence entre les diagrammes de rayons X et les spectres d'absorption infrarouge des pyrophosphates α-stables et métastables.

D'ailleurs ces spectres infrarouge des pyrophosphates α de calcium et de strontium présentent des bandes à 12,5 μ et 13,4 μ respectivement. Ces bandes se situent dans le domaine des bandes caractéristiques de la liaison de valence P — F (19). A cause de leur position, ces bandes pourraient d'ailleurs gêner la recherche du fluor éventuellement retenu dans le réseau du pyrophosphate, sous forme d'ion fluorophosphate par exemple.

En atmosphère sèche, il se forme en outre du fluorure dans le produit solide. Le gaz dégagé est l'oxytrifluorure de phosphore. Nous pouvons ainsi écrire en première approximation l'équation chimique relative à la décomposition à 500° en atmosphère sèche :

$$5\ SrPO_3F \rightarrow SrF_2 + 2\ Sr_2P_2O_7 + POF_3\uparrow \quad (III)$$

Le fluorure réagit ensuite vers 800° avec le pyrophosphate pour donner naissance à la fluorapatite. L'équation globale s'écrit :

$$14\ SrPO_3F \rightarrow Sr_{10}(PO_4)_6F_2 + 2\ Sr_2P_2O_7 + 4\ POF_3\uparrow \quad (IV)$$

En fait, les volumes des gaz dégagés et les pertes de poids trouvées sont inférieurs aux valeurs théoriques calculées à partir des équations *III* et *IV*. Nous avons interprété cette anomalie en montrant par une étude quantitative, qu'il intervient toujours dans les réactions une petite quantité d'eau fortement adsorbée par le solide. Cette étude est basée sur l'observation de la perte de poids et de la proportion des phases solides formées. Cependant la limite de sensibilité de nos méthodes d'étude ne nous a pas permis de déceler des réactions complexes éventuelles, de moindre importance certainement, qui conduiraient aux composés pouvant présenter un léger excès de fluor tels que les pyrophosphates α-métastables que nous avons rencontrés dans ces études ou une fluorapatite non stœchiométrique observée par Montel dans ses travaux.

L'analogie des décompositions des monofluorophosphates de calcium et de strontium a permis d'interpréter les résultats obtenus avec le sel de calcium.

Le monofluorophosphate de baryum se décompose comme le sel de strontium correspondant.

CHAPITRE III

FORMATION DE LA FLUORAPATITE ALCALINO-TERREUSE EN ATMOSPHÈRE HUMIDE APPLICATION AU DOSAGE THERMOGRAVIMETRIQUE DU FLUOR.

I. — Étude quantitative des réactions en atmosphère humide entre le méta ou pyrophosphate et le fluorure alcalino-terreux.

Nous avons étudié dans le chapitre précédent (§ 3 *c*) la formation de la fluorapatite à partir du pyrophosphate et du fluorure alcalino-terreux en atmosphère plus ou moins sèche, mais sa formation en atmosphère humide n'a pas été précisée. Nous indiquerons donc ici les résultats obtenus dans l'étude des réactions entre le méta ou le pyrophosphate et le fluorure alcalino-terreux en atmosphère humide. Cette étude quantitative est basée sur des méthodes identiques à celles que nous avons utilisées dans le chapitre précédent.

Rappelons qu'en atmosphère sèche, ces réactions libèrent POF_3 (6, 36). En atmosphère humide, nous avons observé dans tous les cas un dégagement d'acide fluorhydrique. Le métaphosphate de calcium réagit avec le fluorure pour former le pyrophosphate :

$$Ca(PO_3)_2 + CaF_2 + H_2O \xrightarrow{500\ 700^\circ} Ca_2P_2O_7 + 2\ HF\uparrow \qquad (XXIV)$$

Le pyrophosphate de calcium réagit avec le fluorure pour donner naissance à la fluorapatite :

$$3\ Ca_2P_2O_7 + 4\ CaF_2 + 3\ H_2O \xrightarrow{750\ 900^\circ} Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 6\ HF\uparrow \qquad (XXV)$$

Nous avons vérifié d'autre part que la fluorapatite calcique peut réagir avec le métaphosphate pour donner naissance au pyrophosphate de calcium :

$$4\ Ca(PO_3)_2 + Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + H_2O \xrightarrow{600\ 700^\circ} 7\ Ca_2P_2O_7 + 2\ HF\uparrow \qquad (XXVI)$$

Ces équations se distinguent de celles qui ont été établies en atmosphère sèche par Montel (6) par la nature du gaz formé et également par les coefficients de la réaction. En outre, les pertes de poids des réactions en atmosphère humide sont nettement plus faibles qu'en atmosphère sèche.

Nous avons trouvé des réactions analogues dans le cas des sels de strontium et de baryum. Mais la formation de la fluorapatite de baryum, à partir du pyrophosphate et du fluorure, se produit aux températures plus élevées (1 000-1 100 °C).

Ces réactions en atmosphère humide sont quantitatives lorsque la vapeur d'eau intervient en quantité suffisante. Cette condition peut être réalisée dans l'air même si l'on opère avec une vitesse de chauffe suffisamment faible (25°/h).

II. — Applications.

A. — *Proportion de fluorure nécessaire à la synthèse d'une fluorapatite pure dans une atmosphère non sèche.*

Pour obtenir une fluorapatite pure, Montel a employé 15 à 16 moles CaF_2 en atmosphère sèche et 21 à 22 moles CaF_2 dans l'air, pour 18 moles $Ca_2P_2O_7$ (6). Nous avons interprété ces résultats en considérant l'équation XXV ci-dessus et l'équation XVIII, établie en atmosphère sèche par Montel (6) :

$$18\ Ca_2P_2O_7 + 14\ CaF_2 \rightarrow 5\ Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 6\ POF_3 \qquad (XVIII)$$

Lorsqu'il y a une fraction de mole d'eau x, qui réagit, par mole $Ca_2P_2O_7$ nous pouvons déduire de ces deux équations (XXV et XVIII) l'équation suivante :

$$18\ Ca_2P_2O_7 + (14 + 10\ x)CaF_2 + 18\ H_2O \rightarrow 6(1 - x)POF_3 + 36\ xHF + (5 + x)Ca_{10}(PO_4)_6F_2 \qquad (XXVII)$$

On voit d'après cette équation que la proportion de fluorure nécessaire est d'autant plus grande que la quantité d'eau x qui intervient est plus importante. Elle varie ainsi de 14 à 24 moles CaF_2 (pour 18 moles $Ca_2P_2O_7$) lorsque x varie de 0 (atmosphère sèche) à 1 (atmosphère humide).

B. — *Dosage thermogravimétrique du fluor dans les fluorapatites et fluorures de calcium.*

L'apatite dans certains minerais contient du fluorure de calcium (39). L'étude des réactions en atmosphère humide suggère une méthode simple de dosage du fluor dans le mélange fluorapatite-fluorure. Le principe de ce dosage est basé sur le fait que les réactions en atmosphère humide, étudiées ci-dessus sont quantitatives lorsque la vapeur d'eau intervient en quantité suffisante.

Les équations (XXIV et XXVI) montrent que tout le fluor dans le fluorure et dans l'apatite se transforme en présence de métaphosphate en acide fluorhydrique vers 700°. Ainsi le chauffage vers 700° en présence de vapeur d'eau d'un mélange (de poids connu P) de fluorapatite et de fluorure avec un excès de métaphosphate, conduit à une perte de poids (absolue) Δp qui permet de calculer la *teneur globale* en fluor du mélange. Δp représente le poids de l'acide fluorhydrique dégagé et l'on a :

$$F\ \% = \frac{19}{20} \times \frac{\Delta p}{P}$$

Le pyrophosphate réagit avec le fluorure vers 800° suivant l'équation (XXV) et ne réagit pas avec la fluorapatite à cette température. Par le même procédé, on

trouve la *teneur partielle* en fluor provenant du fluorure dans le mélange :

$$F\ \% = \frac{3}{4} \times \frac{19}{20} \times \frac{\Delta p}{P}$$

Remarques. — 1) Pour que ce dosage soit valable il est nécessaire de chauffer préalablement le produit à doser pour le déshydrater au maximum, car la perte de poids par déshydratation fausse la perte causée par la réaction. En plus, il faut opérer en atmosphère très humide avec une vitesse de chauffe suffisamment faible.

2) Les réactions étant analogues dans le cas des sels de strontium et de baryum, cette méthode de dosage pourrait s'appliquer à ces composés si l'on modifie convenablement les températures de chauffage.

En conclusion, cette étude montre que la vapeur d'eau intervient dans les réactions entre différents phosphates et fluorures et provoque un dégagement d'acide fluorhydrique. Ce phénomène est identique à celui que nous avons observé dans la décomposition des monofluorophosphates.

Les équations chimiques relatives aux réactions en atmosphère humide entre différents méta ou pyrophosphates et fluorures alcalino-terreux expliquent pourquoi en atmosphère humide, la proportion de fluorure mélangé au méta- ou au pyrophosphate nécessaire à préparer une fluorapatite pure est nettement plus importante qu'en atmosphère sèche. Elles suggèrent en outre une application au dosage thermogravimétrique du fluor dans les fluorapatites et fluorures alcalino-terreux.

CHAPITRE IV

FORMATION DE LA FLUORAPATITE PAR HYDROLYSE DES MONOFLUOROPHATES ALCALINO-TERREUX.

Nous avons étudié dans le chapitre II, la formation de la fluorapatite après décomposition des monofluorophosphates alcalino-terreux par chauffage. Nous entreprenons ici une étude de la décomposition de ces composés, en présence d'eau à température peu élevée, en vue de rechercher les conditions d'une formation d'apatite possible. Nous avons étudié leur hydrolyse, en suivant l'évolution du pH de leur solution avec le temps et en identifiant les différents produits solides formés au cours de l'hydrolyse. L'analyse chimique et la détermination des proportions de phases solides par diffraction des rayons X ont permis une étude quantitative des phénomènes.

I. — Hydrolyse du monofluorophosphate de calcium dihydraté.

Nous avons réalisé l'hydrolyse des solutions aqueuses, saturées de ce sel (4,2 g/l) à diverses températures (40). Ces solutions étaient contenues dans des flacons bouchés, en polyéthylène (*). Nous les avons maintenues, aux températures de 50 et de 65° en les mettant dans des étuves. L'hydrolyse à l'ébullition a été réalisée par chauffage à reflux dans un flacon de verre pyrex muni d'un réfrigérant vertical. Ces solutions étaient agitées et leur pH mesuré (à 25°) au cours de l'hydrolyse, plus ou moins fréquemment selon la vitesse d'hydrolyse. Nous avons effectué périodiquement des prélèvements de parties aliquotes des produits de l'hydrolyse (précipité + solution) afin d'identifier les phases solides formées et aussi, quelquefois, les phases solubles (par évaporation à sec, de la solution ainsi prélevée).

Lorsqu'une solution saturée de monofluorophosphate de calcium (10 g/l) est maintenue à la température ambiante (25°) nous observons la formation lente d'un précipité de fluorure de calcium très mal cristallisé (fig. 15, cliché I) et il reste du phosphate monocalcique en solution.

$$2\ CaPO_3F,\ 2\ H_2O \rightarrow CaF_2 + Ca(H_2PO_4)_2 + 2\ H_2O \quad (XXVIII)$$

La formation du phosphate monocalcique rend la solution plus acide, et cela permet de suivre la réaction par la variation du pH. La courbe (fig. 14, courbe I) montre que la réaction n'est pas achevée après trois mois d'hydrolyse à 25°.

Il est intéressant de remarquer que cette réaction peut également se produire lorsque le monofluorophosphate est abandonné à l'air à la température ambiante. On observe dans ce cas, après trois mois la formation d'un mélange de fluorure de calcium mal cristallisé et de phosphate monocalcique hydraté, $Ca(H_2PO_4)_2,\ H_2O$, que nous avons identifiés par leurs diagrammes de rayons X (fig. 15, cliché II). Nous avons d'ailleurs obtenu un mélange identique au cours d'essais de déshydratation du monofluorophosphate de calcium dihydraté dans le toluène bouillant (110°) par la méthode de Fetzer (25) indiquée dans le chapitre I.

En maintenant une solution saturée de monofluorophosphate de calcium à une température supérieure à 50°, nous observons la formation d'un précipité composé de fluorure de calcium et de fluorapatite (fig. 15, cliché III). L'analyse des solutions obtenues (tableau VII) en cours de réaction montre que le rapport PO_4^{---}/Ca^{++} y est supérieur à 2 (rapport correspondant au phosphate monocalcique) : il y a donc une formation d'acide phosphorique.

Nous avons interprété ces derniers résultats en considérant les phénomènes d'hydrolyse des phosphates de calcium en présence de fluorure de calcium. En effet, le phosphate monocalcique en solution subit à la température ambiante une réaction de dédoublement équilibrée (41) si sa concentration est supérieure à 13 g/l. L'équation chimique est la suivante :

$$Ca(H_2PO_4)_2 \rightleftharpoons H_3PO_4 + CaHPO_4 \quad (XXIX)$$

D'autre part, le phosphate bicalcique réagit en présence d'eau avec le fluorure de calcium pour donner naissance à la fluorapatite suivant l'équation (42) :

$$9\ CaHPO_4 + CaF_2 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 3\ H_3PO_4 \quad (XXX)$$

Le fluorure de calcium peut donc provoquer un déplacement de l'équilibre (XXIX) en précipitant la fluorapatite.

Il se forme dans les réactions (XXIX et XXX) de l'acide phosphorique qui reste en solution. Ces deux dernières réactions sont beaucoup plus lentes que la réaction (XXVIII) ; en effet, les courbes 1 et 2 (fig. 14) montrent que la formation de phosphate monocalcique suivant la réaction (XXVIII) est pratiquement achevée après 8 j à 65°. Au contraire, la formation de la fluorapatite suivant l'équation (XXX) nécessite plusieurs mois à cette température.

Dans l'hydrolyse à 25°, le dédoublement du phosphate monocalcique n'a pas lieu car la concentration (*) de ce composé est inférieure à 13 g/l. On conçoit ainsi que la fluorapatite ne se forme pas à la température ambiante.

Dans l'hydrolyse à 100°, la réaction (XXVIII) est complète. Si les deux autres (XXIX et XXX) le sont aussi, nous pouvons déduire de ces trois réactions l'équation globale de la formation de la fluorapatite à partir du monofluorophosphate de calcium :

$$18\ CaPO_3F,\ 2\ H_2O \rightarrow 8\ CaF_2 + Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 12\ H_3PO_4 + 18\ H_2O \quad (XXXI)$$

(*) Nous avons pris cette précaution car les flacons de verre étaient attaqués après les hydrolyses de longue durée.

(*) 10 g de $CaPO_3F,\ 2\ H_2O$ donnent d'après l'équation XXVIII naissance à 6,7 g de $Ca(H_2PO_4)_2$. Nous avons donc une concentration maximum de phosphate monocalcique de 6,7 g/l dans la solution.

selon laquelle, le rapport molaire T du fluorure à l'apatite est égal à 8. Or, au delà de 12 h d'hydrolyse à l'ébullition ce rapport T trouvé pour le précipité (par analyse quantitative des phases solides aux rayons X) reste stationnaire et égal à 13 ± 2 : cette valeur est nettement supérieure à la valeur théorique. Ceci nous conduit à penser que l'évolution du système était incomplète et nous l'avons confirmé en effectuant les dosages chimiques des éléments dans le précipité et dans la solution après une hydrolyse de durée relativement longue (tableau VII). Les résultats théoriques (prévus par l'équation XXXI) sont indiqués dans les lignes horizontales correspondant à $y = 1$. Nous voyons qu'il existe des écarts appréciables entre ces valeurs théoriques et expérimentales.

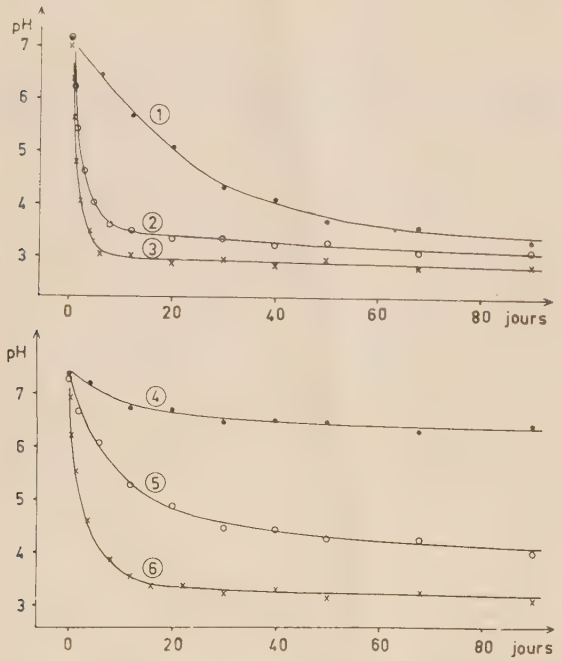


Fig. 14. — Variation du pH avec le temps, des solutions de monofluorophosphate de calcium maintenues respectivement à 25° (courbe 1), 50° (courbe 2) et 65° (courbe 3) et des solutions de monofluorophosphate de strontium, respectivement à 25° (courbe 4), 45 (courbe 5) et 65° (courbe 6).

Pour interpréter ces écarts, nous avons considéré que la formation de la fluorapatite n'était pas quantitative à cause de la limitation du dédoublement du phosphate monocalcique. Ce dédoublement (équation XXIX) ne se produirait qu'à une concentration de ce composé supérieure à une certaine valeur limite. Cette concentration limite doit varier avec la température : à 25°, elle est égale à 13 g/l d'après Sanfourche et Focet (41). Au-dessus de 25°, elle doit être inférieure : on observe en effet la formation de l'apatite dans les hydrolyses aux températures supérieures à 50° où la concentration du phosphate monocalcique n'est que 6,7 g/l au maximum. Mais cette concentration limite n'est pas nulle, même à 100°. D'autre part, la formation de H_3PO_4 dans la réaction (XXX) à pour effet de déplacer l'équilibre du dédoublement (XXIX) vers la gauche conformément au principe de Le Chatelier.

Le dédoublement du phosphate monocalcique dépend ainsi à la fois de sa concentration et de celle de l'acide phosphorique. Après une certaine évolution de l'hydrolyse, la concentration du phosphate monocalcique est devenue suffisamment petite et celle de l'acide phosphorique suffisamment élevée pour arrêter ce dédoublement et la formation de la fluorapatite en conséquence. Ainsi, nous avons représenté l'ensemble de ces réactions au cours de leur évolution par l'équation globale où figure un coefficient y qui est fonction du degré d'avancement des réactions lentes (XXIX et XXX) :

$$18\ CaPO_3F, 2\ H_2O \rightarrow (9 - y)CaF_2 + yCa_{10}(PO_4)_6F_2 + 9(1 - y)Ca(H_2PO_4)_2 + 12\ yH_3PO_4 + 9(1 + y)H_2O \quad (0 \leqslant y \leqslant 1) \quad (XXXII)$$

y représente la fraction molaire de $Ca(H_2PO_4)_2$ qui s'est dédoublée pour donner naissance à la fluorapatite.

D'après cette réaction, l'hydrolyse de 18 moles $CaPO_3F$, 2 H_2O donnera lieu à un précipité de composition molaire :

$$(9 - y)CaF_2 + yCa_{10}(PO_4)_6F_2$$

et à des produits solubles de composition molaire :

$$9(1 - y)Ca(H_2PO_4)_2 + 12\ yH_3PO_4$$

Autrement dit, on peut exprimer en fonction de y le rapport molaire T ($T = CaF_2/Ca_{10}(PO_4)_6F_2$) et les teneurs des éléments dans le précipité et dans la solution. Nous avons indiqué dans le tableau VII les teneurs théoriques

TABLEAU VII

Résultats de l'analyse des précipités et de la solution obtenue par l'hydrolyse à l'ébullition pendant 48 h d'une solution saturée de $CaPO_3F$, $2H_2O$ (5 g/500 ml d'eau distillée).

			-F %	P %	Ca %	Rapport molaire T
Précipité	Expérimental (**)		26,1 ± 0,8	9,3 ± 0,3	45,0 ± 0,9	13 ± 2
	Théorique	$y = 1,0$	20,8	11,4	44,0	8,0
		$y = 0,7$	25,4	9,7	45,1	11,85
		$y = 0,6$	27,3	8,9	45,6	14,0
Solution (*)	Expérimental		0,15 ± 0,01	1,39 ± 0,1	0,48 ± 0,05	
	Théorique	$y = 1,0$	0	1,19	0	
		$y = 0,7$	0	1,37	0,34	
		$y = 0,6$	0	1,42	0,46	

(*) La teneur des éléments dans la solution est exprimée en gramme par litre.

(**) Le rapport molaire T des phases solides a été déterminé par rayons X grâce à la courbe d'étalonnage V (fig. 11). Les raies choisies ont été les suivantes : $\theta = 16,47°$ pour CaF_2 (raie 111) ; $\theta = 18,64°$ et $18,82°$ pour la fluorapatite calcique (raie 112 et 211 rayt. $CoK\alpha_1$).

des éléments et la valeur théorique du rapport T (équation XXXII) correspondant respectivement aux valeurs de y égales à 1, 0,7 et 0,6. Nous voyons que les valeurs expérimentales des teneurs et du rapport T satisfont bien aux valeurs théoriques correspondant à $y = 0,7$. Les teneurs en fluor et en calcium dans la solution sont légèrement supérieures aux valeurs théoriques. Cela peut être expliqué par la solubilité de CaF_2, plus grande en milieu acide. La concentration en phosphate monocalcique non dédoublé est, à la fin de l'hydrolyse, égale à 6,7 $(1 - y)$ g/l, soit environ 2 g/l.

II. — Hydrolyse du monofluorophosphate de strontium monohydraté.

Les techniques utilisées dans l'étude de ces hydrolyses sont les mêmes qu'au paragraphe précédent.

Une solution saturée de monofluorophosphate de strontium (10 g/l) se révèle assez stable à la température ambiante (25°). Quoiqu'il apparaisse une légère diminution de pH de cette solution sur la courbe 4 (fig. 14) le produit obtenu par évaporation d'une partie de cette solution maintenue à 25° pendant 4 mois, présente aux rayons X les diagrammes des monofluorophosphates de strontium hydraté et anhydre.

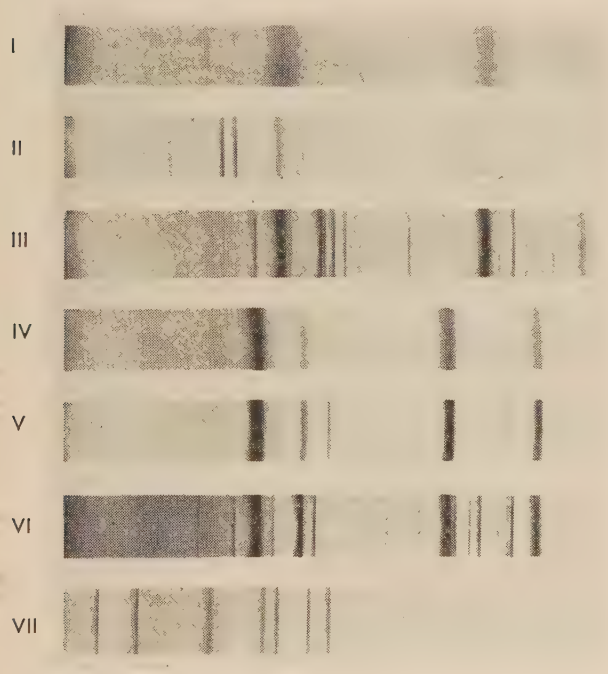


Fig 15. — Clichés de rayons X des produits de l'hydrolyse Du monofluorophosphate de calcium.
I. 25° en solution (CaF_2 mal cristallisé)
II. 25° à l'air [CaF_2 et Ca $(H_2PO_4)_2$, H_2O].
III. 100° en solution (CaF_2 et fluorapatite calcique).
Du monofluorophosphate de strontium.
IV. 45° (SrF_2 mal cristallisé)
V. $\geqslant$ 65°, (SrF_2 et $Sr_2P_2O_7\alpha$)
VI. $\geqslant$ 65°, (SrF_2 et fluoropatite strontianique)
VII. $\geqslant$ 45°, solution évaporée à sec [Sr $(H_2PO_4)_2$].

Une solution saturée de monofluorophosphate de strontium maintenue à 45° donne lieu à la formation lente d'un précipité de fluorure de strontium mal cristallisé (fig. 15, cliché IV) et de phosphate monostrontianique en solution. La réaction peut s'écrire :

$$2\ SrPO_3F,\ H_2O \rightarrow Sr(H_2PO_4)_2 + SrF_2 \quad (XXXIII)$$

La courbe de variation du pH à 45° (fig. 14, courbe 5) montre que cette réaction n'est pas achevée après deux mois. Il n'y a pas de formation d'apatite à cette température.

Maintenue à 65° ou à l'ébullition, une solution saturée de monofluorophosphate de strontium donne lieu à l'apparition successive des composés suivants, dans le précipité : $SrPO_3F$ anhydre, SrF_2 mal cristallisé et phase amorphe; $Sr_2P_2O_7\alpha$ très mal cristallisé; fluorapatite. Nous présentons dans le tableau VIII les temps d'hydrolyse qui donnent lieu à l'apparition de ces différentes phases.

TABLEAU VIII

Phases apparues	Temps de l'hydrolyse 65°	100°
$SrPO_3F$ anhydre	2-3 j	2-3 h
SrF_2 et phase amorphe	5-6 j	2-4 h
$Sr_2P_2O_7\alpha$ et SrF_2	7-8 j	6-7 h
$Sr_{10}(PO_4)_6F_2$ et SrF_2	20 j	10-12 h

Le produit obtenu par évaporation de la solution quand SrF_2 apparaît dans le précipité est du phosphate monostrontianique (fig. 15, cliché VII). La courbe 6 de la figure 14 représente la variation du pH de l'hydrolyse à 65°, elle montre que les réactions s'arrêtent après deux mois. La figure 15 indique les clichés de rayons X des différentes phases apparues au cours de l'hydrolyse. La présence de la phase amorphe et l'identification du pyrophosphate α ont été confirmées par spectrographie infrarouge.

Pour interpréter ces résultats nous distinguerons les différentes étapes de ces hydrolyses :

1) *Formation du monofluorophosphate de strontium anhydre.*

Nous avons vu dans le chapitre II que l'hydrate $SrPO_3F$, H_2O perd son eau d'hydratation par chauffage au-dessus de 90°.

En présence d'eau, ce sel anhydre précipite dès 65 °C. Ceci peut être expliqué par la faible solubilité dans l'eau du sel anhydre (0,6 g/l) par rapport à l'hydrate (5,8 g/l) : en chauffant une solution non saturée de l'hydrate à partir de 50° on peut provoquer la précipitation du sel anhydre. Nous avons constaté l'apparition du sel anhydre même à la température ambiante par l'évaporation lente d'une solution de monofluorophosphate.

Le rôle favorable exercé par l'eau sur certaines déshydratations a été d'ailleurs observé par Delabre (43) et Boullé (44) dans le cas du phosphate dicalcique hydraté. La déshydratation de ce composé débute lentement dès la température de 40°, elle est presque complète après plusieurs heures dans l'eau à 77 ou à 100° mais elle ne s'amorce guère qu'à 100° à sec.

2) *Formation du phosphate monostrontianique et du pyrophosphate α.*

Nous avons trouvé que $SrPO_3F$, H_2O s'hydrolyse à 45° en donnant du phosphate monostrontianique et du fluorure d'après l'équation (XXXIII).

L'apparition du pyrophosphate α après celle de $SrPO_3F$ anhydre dans le précipité nous a fait supposer qu'une autre réaction peut avoir lieu en même temps, quand l'hydrolyse s'effectue au-dessus de 65° :

$$4\ SrPO_3F + 3\ H_2O \rightarrow Sr_2P_2O_7 + 2\ SrF_2 + 2\ H_3PO_4 \quad (XXXIV)$$

Nous avons observé la formation du pyrophosphate

α-métastable dans toutes les décompositions thermiques de fluorophosphate et avons montré que le fluor joue probablement un rôle important dans ce phénomène. Le fluorophosphate de strontium donne aussi naissance par hydrolyse au pyrophosphate α et cela à une température particulièrement basse. D'autre part, nous n'avons pas observé l'apparition de cette phase α dans la réaction en solution entre le phosphate mono- ou distrontianique et le fluorure de strontium. Cette phase α doit donc se former directement à partir de $SrPO_3F$.

3) *Formation de la fluorapatite.*

Nous avons vérifié que la fluorapatite de strontium peut se former par hydrolyse aux températures égales ou supérieures à 65°, à partir du pyrophosphate de strontium hydraté ou du phosphate monostrontianique en présence de fluorure de strontium.

Le pyrophosphate de strontium hydraté a été préparé par double décomposition entre des solutions de pyrophosphate de sodium et de chlorure de strontium. Préparés séparément, le pyrophosphate de strontium et le fluorure de strontium réagissent moins facilement que s'ils sont coprécipités simultanément.

Dans le premier cas, la réaction de formation de la fluorapatite peut s'écrire :

$$9\ Sr_2P_2O_7 + 2\ SrF_2 + 9\ H_2O \rightarrow 2\ Sr_{10}(PO_4)_6F_2 + 6\ H_3PO_4 \quad (XXXV)$$

On peut déduire des équations (XXXIV et XXXV) l'équation globale de formation de l'apatite à partir de $SrPO_3F$:

$$18\ SrPO_3F + 18\ H_2O \rightarrow 8\ SrF_2 + Sr_{10}(PO_4)_6F_2 + 12\ H_3PO_4 \quad (XXXVI)$$

Dans le deuxième cas il y a une analogie avec l'hydrolyse des sels de calcium. Le phosphate monostrontianique subit en effet le dédoublement suivant (31, 45) :

$$Sr(H_2PO_4)_2 \rightleftharpoons SrHPO_4 + H_3PO_4 \quad (XXXVII)$$

Le phosphate distrontianique réagit ensuite avec le fluorure pour former la fluorapatite :

$$9\ SrHPO_4 + SrF_2 \rightarrow Sr_{10}(PO_4)_6F_2 + 3\ H_3PO_4 \quad (XXXVIII)$$

Nous avons constaté que cette dernière réaction est très rapide, la fluorapatite apparaît au bout de quelques minutes d'ébullition. Nous avons trouvé pour le deuxième cas la même équation globale (XXXVI) de formation de l'apatite à partir de $SrPO_3F$.

En définitive, la formation de la fluorapatite est donc la même quels que soient les produits intermédiaires de l'hydrolyse du monofluorophosphate de strontium. Après une hydrolyse relativement longue, il se forme dans le précipité un mélange de fluorapatite strontianique et de fluorure de strontium en excès et, dans la solution, du phosphate monostrontianique non dédoublé et de l'acide phosphorique. Par analogie avec le cas du sel de calcium, nous pouvons écrire ici l'équation globale (XXXIX) qui permet de rendre compte de l'incomplète évolution du système et d'interpréter les résultats de l'analyse, en supposant, en première approximation, que la réaction (XXXV) soit totale :

$$18\ SrPO_3F + 9(3-y)H_2O \rightarrow (9-y)SrF_2 + y\,Sr_{10}(PO_4)_6F_2 + 9(1-y)Sr(H_2PO_4)_2 + 12\ y\,H_3PO_4 \quad (XXXIX)$$

D'après cette équation, on peut exprimer en fonction de y le rapport molaire T ($T = SrF_2/Sr_{10}(PO_4)_6F_2$) et les teneurs des éléments dans le précipité et dans la solution. Nous voyons sur le tableau IX que les valeurs expérimentales des teneurs et du rapport T sont très proches des valeurs théoriques correspondant à $y = 0,6$.

TABLEAU IX

Résultats de l'analyse des précipités et de la solution obtenus par l'hydrolyse à l'ébullition pendant 48 h d'une solution saturée de $SrPO_3F,H_2O$ (5 g/500 ml d'eau distillée).

		F %	P %	Sr %	Rapport molaire T
Précipité	Expérimental (**)	17,1 ± 0,4	6,6 ± 0,2	63,9 ± 1	15 ± 2
	Théorique $y = 1,0$	13,7	7,5	63,3	8
	Théorique $y = 0,6$	17,6	5,7	64,8	14
	Théorique $y = 0,5$	18,9	5,1	65,3	17
Solution (*)	Expérimental	0,3	1,2 ± 0,06	1,25 ± 0,05	
	Théorique $y = 1,0$	0	1,01	0	
	Théorique $y = 0,6$	0	1,22	0,86	
	Théorique $y = 0,5$	0	1,27	1,07	

(*) La teneur des éléments dans la solution est exprimée en gramme par litre.
(**) Le rapport molaire des phases solides a été déterminé grâce à la courbe d'étalonnage IV (fig. 11). Les raies choisies ont été les suivantes : $\theta = 15,45°$ pour SrF_2 (Raie 111) ; $\theta = 17,95°$ pour la fluorapatite strontianique (raie 112, rayt $CoK\alpha_1$).

La présence du fluor et l'excès de strontium trouvés dans la solution peuvent être expliqués par la solubilité de SrF_2 qui est devenue importante en milieu acide. Dans certains cas, il reste encore dans le précipité une petite quantité de $Sr_2P_2O_7$ n'ayant pas réagi (selon l'équation XXXV) qui peut modifier légèrement les teneurs des éléments dans le précipité et dans la solution. A la fin

de l'hydrolyse la solution a une concentration en phosphate monostrontianique de 2,8 g.

III. — Hydrolyse du monofluorophosphate de baryum.

L'hydrolyse du monofluorophosphate de baryum ne se produit qu'à 65°. Le produit formé est probablement un phosphate dibarytique. Mais la fluorapatite n'apparaît pas même après 3 jours d'hydrolyse à 100°.

Conclusions.

Le monofluorophosphate de calcium dihydraté s'hydrolyse à 25° en phosphate monocalcique et en fluorure de calcium. Ces deux derniers composés réagissent en présence d'eau au-dessus de 50°, pour donner naissance à la fluorapatite.

L'hydrolyse du monofluorophosphate de strontium monohydraté est globalement analogue à celle du monofluorophosphate de calcium. Mais il se forme ici d'autres composés intermédiaires : le monofluorophosphate de strontium anhydre et le pyrophosphate de strontium α.

Une étude quantitative basée sur l'analyse chimique et la détermination du rapport des phases solides formées dans le précipité a montré que la formation de la fluorapatite n'est pas quantitative, quelle que soit la durée de l'hydrolyse. Ce phénomène peut être interprété si l'on considère que, au cours de l'hydrolyse, il y a simultanément abaissement de la concentration du phosphate monocalcique (ou monostrontianique) et augmentation de celle de l'acide phosphorique. Ces deux facteurs concourent à limiter et arrêter finalement le dédoublement du phosphate monocalcique (ou monostrontianique) après une certaine évolution de l'hydrolyse.

La stabilité vis-à-vis de l'hydrolyse augmente quand on passe du sel de calcium au sel de baryum, conformément aux règles de Van Arkel et de Boer (46). Ainsi le monofluorophosphate de calcium s'hydrolyse dès 25°, le sel de strontium à 45°, et le sel de baryum à 65°. Dans ces hydrolyses la fluorapatite de calcium apparaît à 50°, celle de strontium à 65° mais celle de baryum ne se forme pas, même à 100°.

CHAPITRE V

COMPLÉMENTS-PRÉPARATIONS ET PROPRIÉTÉS DES HEXAFLUOROPHOSPHATES ALCALINO-TERREUX

Nous avons montré dans les précédents chapitres que la décomposition par chauffage et par hydrolyse d'un monofluorophosphate alcalino-terreux peut conduire à la formation de la fluorapatite (chapitres II et IV). Il nous a semblé intéressant d'envisager une étude parallèle des di- et hexafluorophosphates alcalino-terreux $Ca(PO_2F_2)_2$; $Ca(PF_6)_2$. Nous avons été ainsi conduit à préparer ces derniers composés qui n'étaient pas connus jusqu'à présent et à étudier leur décomposition par chauffage : nous indiquons dans ce chapitre les premiers résultats que nous avons obtenus dans ce domaine.

Différentes méthodes de préparation des hexafluorophosphates alcalins.

Lange a isolé pour la première fois l'hexafluorophosphate de Nitron dans les produits résultant de la réaction entre l'anhydride phosphorique et l'acide fluorhydrique 40 % (47). L'hexafluorophosphate d'ammonium, qui peut s'obtenir à partir du sel de Nitron, permet de préparer les hexafluorophosphates alcalins et ceux de quelques bases organiques.

Lange et Krueger ont préparé des haxafluorophosphates alcalins (ou d'ammonium) en plus grande quantité, en faisant réagir le fluorure alcalin avec le pentachlorure de phosphore :

$$PCl_5 + 6\,MF \rightarrow MPF_6 + 5\,MCl. \qquad (XL)$$

L'hexafluorophosphate formé est isolé ensuite sous forme de sel de nitron et transformé en sel d'ammonium. Mais ce procédé, appliqué aux fluorures des métaux bivalents comme Ca, Ba, Zn, Pb conduit à la formation des chlorures et non des hexafluorophosphates, suivant l'équation (48) :

$$2\,PCl_5 + 5\,MeF_2 \rightarrow 2\,PF_5 + 5\,MeCl_2. \qquad (XLI)$$

Woyski a obtenu directement l'hexafluorophosphate alcalin (ou d'ammonium) avec un rendement élevé en faisant réagir le chlorure alcalin avec le pentachlorure de phosphore dans l'acide fluororhydrique anhydre (49) :

$$MCl + PCl_5 + 6HF \rightarrow MPF_6 + 6HCl \text{ (dans HF liquide) XLII}$$

Les hexafluorophosphates peuvent enfin être préparés par neutralisation de l'acide HPF_6 avec des hydroxydes métalliques (50).

Préparation des hexafluorophosphates alcalino-terreux (*).

Nous avons généralisé le méthode de Woyski à la préparation des hexafluorophosphates alcalino-terreux :

$$MeCl_2 + 2\,PCl_5 + 12\,HF \rightarrow Me(PF_6)_2 + 12\,HCl \qquad (XLIII)$$

(Me = Ca, Sr, Ba) (dans HF liquide).

L'acide fluorhydrique anhydre que nous avons utilisé provenait de bouteille en acier. Nous avons opéré de la façon suivante : nous avons chauffé légèrement la bouteille par un courant d'air chaud pour faire évaporer l'acide. Après avoir recueilli 100 ml d'acide fluorhydrique anhydre dans un récipient de 200 ml en cuivre, refroidi par la carboglace, nous avons ajouté lentement, dans cet acide froid, du pentachlorure de phosphore (0,2 mole) en poudre puis du chlorure alcalino-terreux (0,1 mole) broyé. Le mélange était agité constamment et l'opération était réalisée sous une hotte munie d'une ventilation efficace. Il se forme dans l'acide un précipité qui peut être récupéré aprés élimination de l'acide fluorhydrique : pour cela nous avons chauffé légèrement le récipient (40° environ) pendant quelques heures et mis ensuite le produit presque sec dans un dessiccateur en présence de fluorure de sodium (préalablement chauffé à 300° et refroidi) qui absorbe le reste d'acide fluorhydrique dans le produit.

Remarque. — L'élimination de HF est une opération délicate. En effet, si l'on chauffe trop fort, le produit se décompose et l'on obtient du fluorure en grande proportion et même du phosphate.

Etude du sel de calcium préparé.

En utilisant le chlorure de calcium hydraté dans la préparation précédente nous avons obtenu un produit qui contient du fluorure de calcium et d'autres phases non identifiées.

Nous avons pu éliminer le fluorure de calcium en dissolvant le produit obtenu dans l'eau et en filtrant : CaF_2 insoluble reste sur le filtre. Le filtrat, très acide, évaporé sous vide en présence d'acide sulfurique, donne un produit plus pur.

Remarque. — Nous avons obtenu le même produit par une autre méthode : double décomposition entre l'hexafluorophosphate d'ammonium en solution concentrée et un lait de chaux assez dense. Cette réaction dégage de l'ammoniac. Le produit formé est séché rapidement sous vide en présence d'acide sulfurique. La formation de l'hexafluorophosphate de calcium correspondrait à l'équation :

$$2NH_4PF_6 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(PF_6)_2 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O. \qquad (XLIV).$$

Toutefois ce procédé ne nous a pas donné des résultats bien reproductibles.

Le spectre infrarouge de ce produit (fig. 16, spectre 1) présente une bande intense et large vers 750 cm^{-1} qui peut être attribuée à la liaison P — F de l'hexafluorophosphate. En effet, la bande de vibration de valence de la liaison P — F se situe entre 750 et 900 cm^{-1} (16 *b*, 19). Dans le cas de l'hexafluorophosphate d'ammonium par exemple, il y a une bande dominante large et intense vers 830 cm^{-1} (fig. 16, spectre 6). Le déplacement de bande, apporté par les ions Ca^{++}, peut être attribué d'une part à la différence de charge électrique du cation et d'autre part aux structures cristallines différentes (52).

L'analyse chimique de ce produit donne pourtant des teneurs en éléments qui varient d'une préparation à l'autre et qui présentent des écarts par rapport aux valeurs théoriques :

Composition expérimentale :

Ca % $\pm$ 16 + 2; P % $\pm$ 10 + 2; F % $\pm$ 50 + 3.

(*) Lange et Muller auraient obtenu de petites quantités d'hexafluorophosphate de baryum par double décomposition entre des solutions d'hexafluorophosphate d'ammonium et de baryte. Mais ils n'ont pas caractérisé le composé ainsi formé (51).

Composition théorique, $Ca(PF_6)_2$, 12 H_2O :

Ca % = 7,33; P % = 11,36; F % = 41,8.

Ces écarts seraient dus à la présence d'impuretés (CaF_2 principalement). En outre, le produit s'est hydraté lors de sa purification par dissolution. Son spectre infrarouge (spectre 1) révèle en effet des bandes larges dues à l'eau vers 1 630 et 3 500 cm^{-1}. Son diagramme de rayons X est présenté sur la figure 17 (cliché 1).

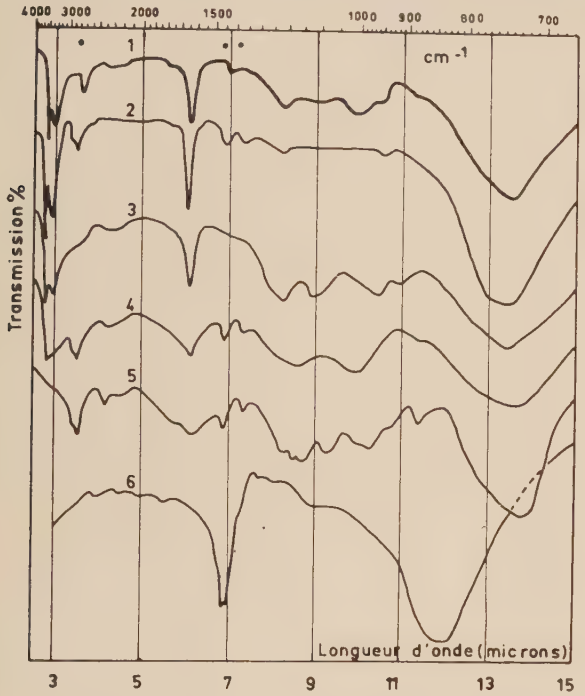


Fig. 16. — Spectres d'absorption infrarouge des hexafluorophosphates.

1. Sel de calcium purifié à l'eau
2. Sel de calcium purifié au méthanol
3. Sel de calcium chauffé à 210°
4. Sel de strontium purifié à l'eau
5. Sel de baryum non purifié
6. Hexafluorophosphate d'ammonium.

(bandes marquées • : vaseline).

En chauffant ce produit à l'air, nous obtenons la courbe de thermopesée 1 (fig. 18). Cette courbe présente deux pertes de poids. La première perte qui se produit entre 100 et 160° correspond probablement à un départ d'eau. Entre 160 et 260°, le nouveau composé obtenu (fig. 17, cliché II) présente aussi dans le spectre infrarouge une bande intense et large vers 750 cm^{-1} (fig. 16, spectre 3). Il peut s'agir d'un hexafluorophosphate de calcium partiellement ou complètement déshydraté (*). La deuxième perte de poids qui se produit entre 260 et 380° correspond à la décomposition du sel déshydraté. Entre 400 et 600° il apparaît du fluorure et du pyrophosphate de calcium dans certains cas. Au-dessus de 600° il y a encore une perte de poids faible et progressive : la fluorapatite apparaît, mélangée au fluorure de calcium (fig. 17, cliché V). Nous avons également chauffé le produit en absence d'eau (sous vide, en présence de P_2O_5) et constaté que la proportion de fluorure de calcium formé a nettement augmenté.

(*) Ce composé se forme en grande proportion dans la préparation, lorsque nous utilisons le chlorure de calcium anhydre et le pentachlorure de phosphore desséché.

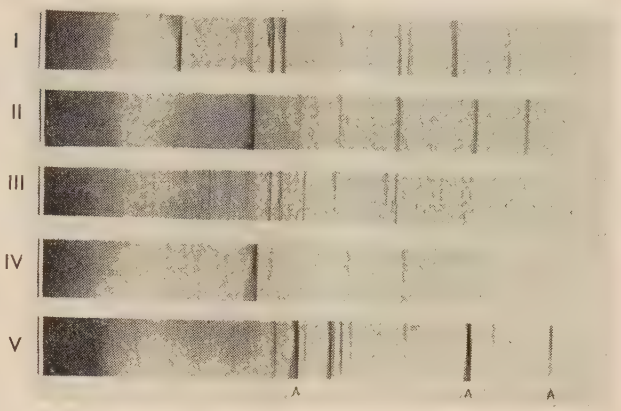


Fig. 17. — Diagrammes de rayons X des hexafluorophosphates alcalino-terreux. et de leurs produits de décomposion thermique

I. Sel de calcium purifié à l'eau
II. Sel de calcium chauffé à 210°
III. Sel de strontium non purifié
IV. Sel de strontium chauffé à 250°
V. Sel de calcium chauffé à l'air à 800°

(fluorapatite et CaF_2 avec raies marquées A).

Interprétation des résultats.

L'hexafluorophosphate alcalin sec se décompose à haute température, selon l'équation équilibrée suivante (48)

$$KPF_6 \rightleftharpoons KF + PF_5 \qquad \text{(XLV)}$$

On peut penser que le sel de calcium, chauffé sous vide, serait décomposé, selon une équation analogue :

$$Ca(PF_6)_2 \rightarrow CaF_2 + 2\,PF_5 \qquad \text{(XLVI)}$$

Lors du chauffage dans l'air, la vapeur d'eau intervient et provoque une hydrolyse du pentafluorure de phosphore : il se formerait des acides phosphoriques (ou de l'anhydride). Ceux-ci donnent naissance à la fluorapatite par réaction avec CaF_2.

Nos derniers essais de purification de ce produit avec le méthanol comme solvant donnent un produit plus pur encore : son diagramme de rayons X n'a pas changé mais son spectre infrarouge (fig. 16, spectre 2) révèle en effet la disparition des bandes à 1 222, 1 120 et 960 cm^{-1} dues aux impuretés non décelées par les rayons X.

Etude du sel de strontium préparé.

En utilisant le chlorure de strontium dans la préparation précédente nous avons obtenu un produit qui, purifié à l'eau, présente un spectre infrarouge possédant une bande large et intense vers 740 cm^{-1} (fig. 16, spectre 4). Cette bande pourrait être attribuée à la liaison P — F de l'hexafluorophosphate. Les bandes à 1 630 cm^{-1} et vers 3 500 cm^{-1} sont dues à l'eau retenue par ce produit.

Sa composition chimique s'écarte sensiblement de la composition théorique :

Composition expérimentale :

Sr % = 30 ± 2; P % = 8 ± 2; F % = 40 ± 3.

Composition théorique $Sr(PF_6)_2$, 12 H_2O :

Sr % = 14,8; P % = 10,45; F % = 38,4.

Il s'agit donc probablement d'un hexafluorophosphate de strontium hydraté impur. Son diagramme de rayons X (fig. 17, cliché III) présente quelque ressemblance avec celui du sel de calcium hydraté (cliché I).

En chauffant ce produit à l'air, nous obtenons la courbe de thermopesée 2 (fig. 18) qui est très semblable à celle relative au sel de calcium (courbe 1). Cette courbe indique trois pertes de poids. La première perte qui se produit entre 100 et 150° correspondrait à un départ d'eau. Entre 150 et 300° apparaît un composé nouveau dont le diagramme X (fig. 17, cliché II) présente une ressemblance remarquable avec celui du sel de calcium obtenu à 210°. Il s'agit probablement d'un hexafluorophosphate de strontium déshydraté. La deuxième perte de poids qui se produit entre 330 et 430° correspond à la décomposition de ce composé en pyrophosphate de strontium α et fluorure de strontium. La troisième perte vers 800° est due à la formation de la fluorapatite à partir des deux derniers composés (voir chap. II, éq. X).

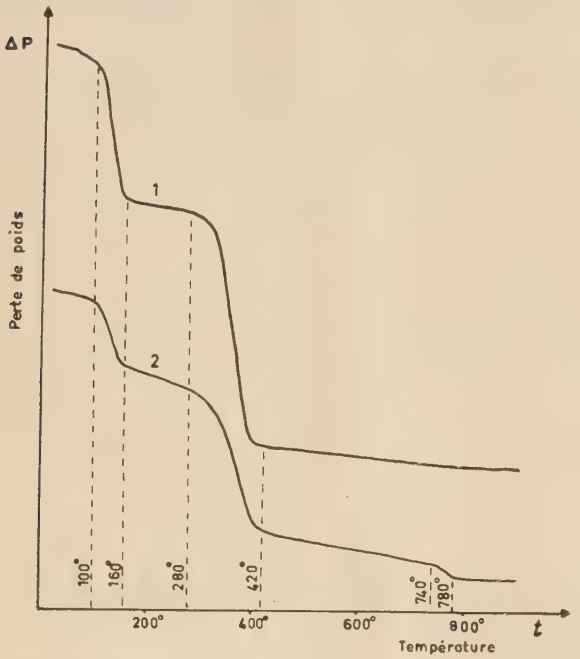


Fig. 18. — Thermogravimétrie en température croissante à l'air des hexafluorophosphates de calcium (courbe 1) et de strontium (courbe 2).

Etude du sel de baryum.

En utilisant le chlorure de baryum dans la préparation précédente, nous avons obtenu un produit dont le spectre infrarouge (fig. 16, spectre 5) présente une bande large intense vers 725 cm^{-1} qui pourrait être attribuée à la liaison P — F de l'hexafluorophosphate. Cependant ce produit est très peu soluble et par conséquent il est difficile à purifier. Son étude n'a pas donné des résultats précis.

En conclusion, dans les préparations des sels de calcium, nous avons obtenu deux composés fluorés qui semblent être des hexafluorophosphates plus ou moins hydratés. Le composé le plus hydraté peut se préparer par deux méthodes différentes: soit par synthèse directe dans l'acide fluorhydrique, soit par double décomposition en solutions aqueuses. De même, le composé le moins hydraté (ou anhydre) peut se former soit par chauffage de l'hydrate précédent vers 200° soit par synthèse directe en utilisant le chlorure de calcium anhydre.

Les sels de strontium sont analogues aux deux composés précédents. Leurs diagrammes de rayons X présentent en effet des ressemblances remarquables avec les sels de calcium correspondant.

Quoique ces produit soient impurs, la nature de l'hexafluorophosphate semble être confirmée par l'existence des bandes d'absorption infrarouge dans le domaine de la bande caractéristique de la liaison P — F. De plus, ces produits possèdent une haute teneur en fluor et donnent naissance, par chauffage, à la fluorapatite et au fluorure dans des proportions qui varient avec la quantité de vapeur d'eau qui réagit. Ce dernier phénomène rappelle la sensibilité de la décomposition des monofluorophosphates à l'action de la vapeur d'eau.

Bibliographie.

(1) R. Wallaeys et G. Chaudron, *a*) *C. R.*, 1950, **230**, 1867-869; 1950, **231**, 355-357; — *b*) R. Wallaeys, *Thèse* Paris; *Ann. Chim.*, 1952, p. 7808.
(2) L. Merker et H. Wondratschek, *Naturwiss.*, 1956, **43**, 494; *Z. Krist.*, 1957, **109**, 110; *Z. Krist.*, 1960, **113**, 475.
(3) Akhavan Niaki, *Thèse*, Paris, 1958-1959; *Ann. Chim.*, 1961, **6**,51.
(4) A. S. Posner et A. Perloff, *J. Research. Natl. Bur. Stan dards*, 1957, **58**, 279-286.
(5) W. F. Neuman et M. W. Neuman, *The Chemical Dynamics of Bore Mineral.* Univ. of Chicago Press, Illinois, 1958.
(6) G. Montel, *Thèse de Doctorat*, Paris, Octobre 1956, p. 29-43; *Ann. Chim.*, 1958, 13e série, **3**, 313.
(7) W. Lange, *a*) *Ber.*, 1927, **60**, 962; *b*) 1929, **62**, 786; *c*) 1929, **62**, 793; *d*) 1929, **62**, 1084.
(8) W. Lange, *a*) *J. amer. chem. Soc.*, 1947, **69**, 1073; *b*) *Inorg. Synth.*, MacGraw Hill Book Co, NY, 1950, Vol. II, p. 155; *c*) *Fluorine Chem.*, Academic Press, NY, 1950, t. I, p. 144-146.
(9) W. Lange et G. Stein, *Ber.*, 1931, **64**, 2772.
(10) O. F. Hill et L. F. Audrieth, *Inorg. Synth*, MacGraw Hill Book Co, NY, 1950, Vol III, p. 106-109.
(11) H. H. Rowley et J. E. Stucky, *J. amer. chem. Soc.*, 1956, **78**, 4262.
(12) A. Guinier, *Ann. phys.*, 1939, **12**, 1610, La radiocristallographie, Dunod, Paris, 1945.
(13) R. Faivre et G. Chaudron, XIe *Congrès de Chimie Pure et Appliquée*, Londres, 1947, p. 212.
(14) P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Masson, Paris, 1958, Vol. IV, p. 714 et 884.
(15) *a*) Mark T. Robinson, *J. phys. Chem.*, 1958, **62**, 925; — *b*) R. S. Munger et M. S. Thesis, *Oklahoma State University*, Still water, 1949.
(16) D. E. C. Corbridge et E. J. Lowe, *a*) *J. chem. Soc.*, 1954, p. 493; *b*) 1954, p. 4555.
(17) D. E. C. Corbridge, *J. Appl. Chem.*, 1956, **6**, 456.
(18) L. Winand, *Thèse de Doctorat*, Liège, 1960, p. 90-92.
(19) L. J. Bellamy, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules* Methuen, London, 1958, p. 311-327.
(20) F. P. Treadwell, *Manuel de Chimie Analytique*, Dunod, Paris, 1943, t. II.
(21) G. Charlot et D. Bezier, *Analyse quantitative minérale*, Masson, Paris, 1955.
(22) *a*) R. J. Rowley et H. V. Churchill, *Ind. Eng Chem.*, 1937, **9-12**, 551; — *b*) H. H. Willard et O. B. Winter, *Ind. Eng. Chem.*, Anal. Ed., 1933, **5**, 7.
(23) A. A. Guntz et M. Arene, *Chimie analyt*, Juillet, 1959, p. 39.
(24) G. Schwarzenbach, T. W. Biedermann et F. Bangerter, *Helv. chim. Acta.*, 1946, **29**, 881.
(25) W. R. Fetzer, *Anal. Chem.*, 1951, **23**, 1062.
(26) Vu Quang Kinh et G. Montel, *C. R.*, 1959, **249**, 117.
(27) McIntosch et W. L. Jablonski, *Anal. Chem.*, 1956, **28**, 1424.
(28) W. L. Hill, G. T. Faust et D. S. Reynolds, *a*) *Amer. J. Sci.*, Sept. 1944, p. 457; *b*) Oct. 1944, p. 542.
(29) P. W. Ranby, D. H. Mash et S. T. Henderson, *Brit. J. Appl. Phys.*, 1955, 6e Suppl. no 4, p. S 18.
(30) R. C. Ropp, M. A. Aia, C. W. W. Hoffmann, T. J. Veleker et R. C. Mooney, *Anal. Chem.*, 1959, **31**, 1163.
(31) R. C. Mooney, M. A. Aia, C. W. W. Hoffmann et R. C. Ropp *J. amer. chem. Soc.*, 1959, **81**, 826
(32) H. S. Gutowsky et A. D. Liehr, *J. chem. Phys.*, 1952, **20**, 1652.
(33) *a*) J. H. Simons et D. G. Weiblen, *Fluorine Chem.* Academic

Press, N.Y. 1954, Vol. II, p. 498; — *b*) C. R. Bailey, J. B. Hale et J. W. Thomson, *J. chem. Phys.*, 1937, **5**, 274.
(34) C. D. Hodgman, *Hand book of chem. and phys.*, Ohio, 1950-1951.
(35) A. B. Burn, *Fluorine Chem.* Academic Press, N.Y., 1950, t. I, p. 108.
(36) W. Lange, *Fluorine Chem.* Academic Press, N.Y., 1950, t. I, p. 144, 145 et 149.
(37) Vu Quang Kinh et G. Montel, *C. R.*, 1961, **252**, 3809.
(38) G. Montel et G. Chaudron, *C. R.*, 1951, **233**, 318.
(39) H. V. Herlemont, *Thèse de Doctorat de l'Université*, Lille, 1940.
(40) Vu Quang Kinh et G. Montel, *C. R.*, 1960, **250**, 131.
(41) A. Sanfourche et B. Focet, *C. R.*, 1927, **184**, 1652.
(42) G. Montel, *Bull. Soc. chim.*, 1953, p. 506.
(43) J. Delabre, *Thèse*, Lille, 1941.
(44) A. Boulle, Colloque I.U.P.A.C. Munster Verlag *Chem.* 1954, p. 217.
(45) R. W. Mooney et M. A. Aia, *Chem. Rev.*, 1961, p. 433.
(46) J. A. A. Ketelaar, *Liaisons et propriétés chimiques*, Dunod, Paris, 1960, p. 46.
(47) W. Lange, *Ber.*, 1928, **61**, 799.
(48) W. Lange et V. G. Krueger, *Ber.*, 1932, **65**, 1253.
(49) M. M. Woyski, *Inorg. Synth.*, MacGraw Hill Book Co N.Y., 1950, t. III, p. 107.
(50) W. Lange, *Fluorine Chem.*, Academic Press, N.Y. 1950, t. I, p. 165.
(51) W. Lange et E. Muller, *Ber.*, 1930, **63**, 1058.
(52) F. A. Miller et C. H. Wilkins, *Anal. Chem.*, 1952, **24**, 1258

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

I. — *a*) Nous avons mis au point la méthode de *préparation des monofluorophosphates alcalino-terreux, purs et bien cristallisés* à partir du monofluorophosphate de sodium. Au cours de la synthèse de ce dernier composé à température élevée (800°) il se produit une décomposition partielle en pyrophosphate de sodium. Celui-ci donne naissance à une impureté amorphe lors de la précipitation du monofluorophosphate alcalino-terreux. Une séparation préalable de cette phase amorphe nous a permis d'obtenir des monofluorophosphates purs dans ces préparations.

b) Nous avons mis en évidence un nouveau composé : *le monofluorophosphate de strontium anhydre* que nous avons identifié par analyse chimique et spectrographie infrarouge. Ce composé se forme par déshydratation du monohydrate par voie sèche, entre 160 et 460°, ou dans l'eau chaude à une température supérieure à 65°.

II. — *a*) Nous avons montré *l'influence de la vapeur d'eau* sur les réactions de décomposition thermique des monofluorophosphates alcalino-terreux et nous avons pu étudier ces réactions quantitativement en utilisant le monofluorophosphate de strontium anhydre. Ce dernier a permis en effet de contrôler l'intervention chimique de l'eau sur sa décomposition.

Ainsi nous avons trouvé qu'en atmosphère sèche, les réactions libèrent un gaz, l'oxytrifluorure de phosphore, POF_3, tandis qu'en atmosphère humide, l'intervention chimique de la vapeur d'eau conduit à un dégagement *d'acide fluorhydrique*. En absence d'eau, le monofluorophosphate alcalino-terreux se décompose par chauffage, d'abord *en fluorure et en pyrophosphate*, ces derniers réagissent ensuite pour former la *fluorapatite :*

I. $\quad 5\ MeP_3F \rightarrow MeF_2 + 2\ Me_2P_2O_7 + POF_3\uparrow$

II. $14\ MePO_3F \rightarrow Me_{10}(PO_4)_6F_2 + 2\ Me_2P_2O_7 + 4\ POF_3\uparrow$

En présence de vapeur d'eau, le pyrophosphate se forme seul :

III. $\quad 2\ MePO_3F + H_2O \rightarrow Me_2P_2O_7 + 2\ HF\uparrow$

(Me = Ca, Sr, Ba).

A l'exception de la formation de la fluorapatite, la décomposition thermique des monofluorophosphates alcalino-terreux est donc analogue à celle des monofluorophosphates alcalins.

En fait, les volumes des gaz dégagés et les pertes de poids observées après une décomposition sont en général inférieurs aux valeurs théoriques calculées à partir des équations établies en atmosphère sèche (*I* et *II*). Nous avons interprété cette anomalie en supposant qu'il existe une certaine quantité d'eau résiduelle qui intervient dans les réactions en atmosphère sèche, de telle façon qu'une partie du monofluorophosphate se décompose suivant l'équation *III* relative à l'atmosphère humide. Nous avons vérifié cette hypothèse en entreprenant une étude quantitative de la variation de la proportion des phases solides formées en fonction de la perte de poids.

La décomposition des monofluorophosphates se révèle *particulièrement sensible à l'action chimique de la vapeur d'eau*. Même en atmosphère soigneusement desséchée, il peut subsister suffisamment *d'eau adsorbée sur le produit solide*. Cette eau est libérée à la température de la réaction et intervient chimiquement. Ce phénomène modifie la perte de poids, et la composition des produits solides ou gazeux formés et constitue la *principale cause de l'écart observé entre les résultats théoriques et expérimentaux.*

b) Lors des décompositions des monofluorophosphates alcalino-terreux, apparaissent *les formes allotropiques* α des pyrophosphates, en dehors de leur domaine de stabilité. Nous avons montré *l'influence de la présence du fluor* dans ces phénomènes. L'existence de ces pyrophosphates α pouvant contenir du fluor, rejoint l'hypothèse de Montel sur les apatites non stœchiométriques.

III. — *a*) Nous avons complété l'étude de la formation de la fluorapatite en considérant particulièrement *sa synthèse en atmosphère humide*, à partir du méta- ou pyrophosphate et du fluorure alcalino-terreux. Les réactions entre ces composés dégagent de l'acide fluorhydrique et elles sont *quantitatives* lorsque la vapeur d'eau intervient en quantité suffisante :

$$Me(PO_3)_2 + MeF_2 + H_2O \rightarrow Me_2P_2O_7 + 2\ HF\uparrow$$

$$3\ Me_2P_2O_7 + 4\ MeF_2 + 3\ H_2O \rightarrow Me_{10}(PO_4)_6F_2 + 6\ HF\uparrow$$

Ces équations se distinguent de celles qui ont été établies par Montel en atmosphère sèche par la nature du gaz formé et les coefficients de la réaction.

b) Cette étude a suggéré une méthode de dosage thermogravimétrique du fluor dans les fluorapatites et fluorures alcalino-terreux.

IV. — Nous avons étudié l'hydrolyse des monofluorophosphates alcalino-terreux.

a) Le monofluorophosphate de calcium s'hydrolyse dès la température ordinaire, en phosphate monocalcique et en fluorure de calcium. Si la température est supérieure à 50°, ces deux derniers composés réagissent, en présence d'eau pour donner naissance à la *fluorapatite.*

b) L'hydrolyse du monofluorophosphate de strontium est analogue à celle du sel de calcium. Le produit final de l'hydrolyse aux températures supérieures à 65° est de la fluorapatite de strontium. Mais nous avons, dans les mêmes conditions expérimentales, constaté la formation *d'autres produits intermédiaires :* le monofluorophosphate de strontium anhydre et le pyrophosphate de strontium α.

c) L'étude de l'hydrolyse à 100° des monofluorophosphates de calcium et de strontium montre que la *formation de la fluorapatite n'est pas quantitative.* Ce phénomène peut être interprété par l'arrêt de l'une des réactions (dédoublement du phosphate monocalcique ou monostrontianique) après une certaine évolution de l'hydrolyse.

d) Le monofluorophosphate de baryum s'hydrolyse

aussi mais il n'y a pas formation de fluorapatite, même à 100°.

e) La stabilité vis-à-vis de l'hydrolyse augmente quand on passe du sel de calcium au sel de baryum, conformément aux règles de Van Arkel et de Boer.

V. — Nous avons préparé des hexafluorophosphates alcalino-terreux et les avons caractérisés par spectrographie infrarouge. Les premiers résultats obtenus sur l'étude de leur décomposition par chauffage montrent que ces composés peuvent dans certaines conditions, donner naissance à la fluorapatite.

***

Sur le plan chimique, les fluorophosphates alcalino-terreux présentent des comportements très analogues. L'étude comparée de ces composés a permis de résoudre des problèmes posés par certains d'entre eux, en particulier le sel de calcium.

DEUXIEME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

« *Les types structuraux des principaux oxalates.* »

Vu et approuvé :
Paris, le 22 avril 1962.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
M. ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT, CHARTRES (E.-ET-L.) FRANCE (1962).